Ueber
1.4- und 1.3-Phenol-merkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

CARL EBEL

aus Frankfurt am Main.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MARBURG
Buch- und Steindruckerei Köster & Schell.
1913.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 16. Juli 1913.

Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern.

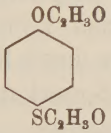
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0015

Allgemeiner Teil.

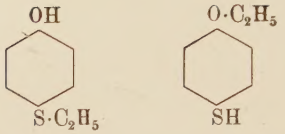
Schon seit längerer Zeit ist die dem Hydrochinon entsprechende schwefelhaltige Verbindung, die an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Merkaptogruppe enthält, das sog. Monothiohydrochinon oder besser 1-Phenol-4-merkaptan bekannt.

Leuckart[1]) stellte es dar, indem er auf das p-Diazophenolchlorid eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kalium wirken ließ. Dabei entsteht der Xanthogensäureester des Monothiohydrochinons, den er durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in das 1-Phenol-4-merkaptan überführte, und aus dem leicht die Diacetylverbindung dargestellt werden konnte.

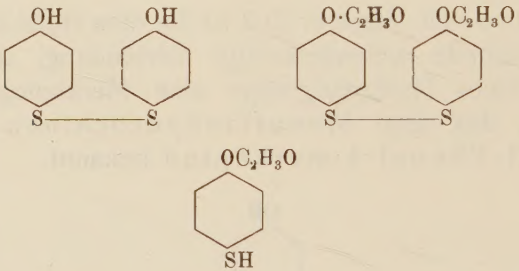


Er hat dann weiter noch untersucht das 1-Phenol-4-äthylsulfid und das isomere 1-Phenetyl-4-merkaptan,

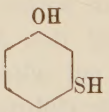
1) J. pr. 1890 II. 41. 192.



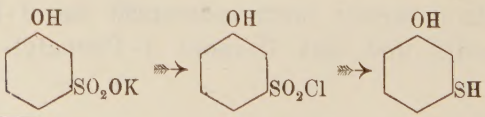
das 1-Phenol-4-disulfid und dessen Diacetylverbindung, sowie das Reduktionsprodukt derselben, das 1-Acetylphenyl-4-merkaptan.



Das dem Resorcin entsprechende Produkt, „Oxythioresorcin" genannt, oder besser 1-Phenol-3-merkaptan, behauptet nun Szathmary [1]) dargestellt zu haben,



und zwar aus dem 1-Phenol-3-sulfosauren Kalium. Er hat auf dieses Salz Phosphorpentachlorid einwirken lassen und glaubt so das 1-Phenol-3-sulfochlorid erhalten zu haben, welches durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure das 1-Phenol-3-merkaptan liefern soll, dessen Bleisalz er dann analysierte.



1) Ber. 43. 2485.

Jedoch kann diese Darstellungsweise unmöglich richtig sein; denn es ist eine bekannte Tatsache, daß die Hydroxylgruppe mit Phosphorpentachlorid unter Esterbildung reagiert, wie schon Anschütz [1]) an dem 1-Phenol-4-sulfosauren Kalium zeigte. Auch im hiesigen Institut wurden ähnliche Verbindungen von Zincke und Brune [2]) festgestellt und von Zincke und Kempf [3]) sogar isoliert. Das Sulfochlorid ist ja auch wie das Merkaptan nicht analysiert worden. Zugegeben, daß die Phosphorester des Sulfochlorids, die sicher entstanden sind, bei der Reduktion wieder gespalten wurden, so bleibt doch die Behauptung, das Merkaptan sei sofort fest erhalten worden, äußerst zweifelhaft, denn bei keinem der von mir angestellten Versuche erstarrte das Monothioresorcin, wenn es nicht durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wurde. Auch besitzt es keinen stechend unangenehmen, sondern höchstens den bekannten unangenehmen Geruch der Merkaptane.

Auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke habe ich nun die Darstellung und Untersuchung des 1-Phenol-4-merkaptans, sowie der isomeren 1.3-Verbindung in Angriff genommen und nicht nur beide erhalten, sondern auch durch Herstellung einer Reihe sie näher charakterisierender Verbindungen ihre Kenntnis erweitern können.

Da von Anschütz [4]) eine Esterbildung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Phenol-4-sulfosaure Natrium nachgewiesen worden war, so mußte die Hydroxylgruppe geschützt werden. Eine einfache und sehr wirksame Methode, um dem er-

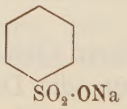
1) Anm. d. Chemie. 358, 95.
2) Inaug.-Diss. Marburg 1904.
3) Inaug.-Diss. Marburg 1910.
4) loc. cit.

wähnten Uebelstand zu begegnen, gibt E. Fischer [1]) in seiner Abhandlung: „Ueber die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren“ an. Er legte bei seinen Untersuchungen das reaktionsfähige Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Behandeln mit chlorkohlensaurem Methyl fest. Die so entstandene Carbomethoxyverbindung ist gegen das die Veresterung bewirkende Phosphoroxychlorid beständig.

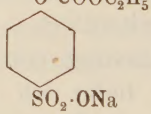
Diese Methode wurde nun auf diePhenolsulfosäuren übertragen und erwies sich als äußerst brauchbar.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche 1-Phenol-4-sulfosaure Natrium (I.). Löst man dies in der berechneten Menge Natronlauge und gibt chlorkohlensaures Aethyl hinzu, so entsteht das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfosaure Natrium (II.) unter gleichzeitiger Bildung von Kochsalz.

I.



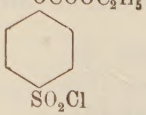
II.



Die Carbäthoxyverbindung ist gegen kaltes Alkali vollständig beständig, auch gegen Wasser bei erhöhter Temperatur, so erleidet sie z. B. beim Trocknen auf dem Wasserbad keinerlei Zersetzung.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid geht das sulfosaure Natrium sehr leicht über in das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid (III.).

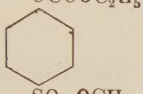
III.

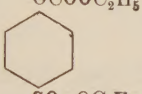


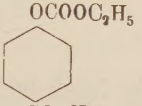
1) Ber. 41 2 2875, loc. cit. 42 1 215, loc. cit. 42 1 1015.

Dieses ist ebenfalls in reinem und trockenen Zustand beständig, feucht dagegen zersetzt es sich unter Abspaltung von Salzsäure.

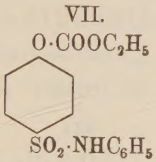
Die Ueberführung des Sulfochlorids in den Methyl- bezw. Aethyläther (IV. und V.) der Sulfosäure und in das Amid (VI.) ist nicht gelungen,

IV. 

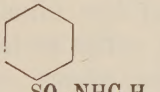
V. 

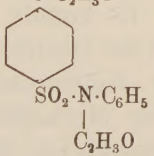
VI. 

leicht dagegen die Bildung des 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfanilids (VII.).

VII. 

Behandelt man diese Verbindung mit Natronlauge, so wird die Carbäthoxygruppe abgespalten und man erhält das 1-Phenol-4-sulfanilid (VIII.),

VIII. 

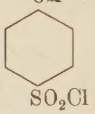
IX. 

das mit Essigsäureanhydrid, nicht wie erwartet eine Mono-, sondern eine Diacetylverbindung lieferte.

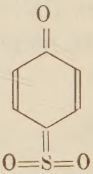
Außerdem wurden verschiedene Versuche gemacht, aus dem 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid durch Abspaltung der Carbäthoxygruppe zu

dem 1-Phenol-4-sulfochlorid (X.) zu gelangen, um aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure den einfachen chinoidartigen Körper (XI.) darzustellen.

X.



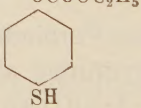
XI.



Ein Erfolg blieb jedoch aus, da zur Abspaltung wegen der Empfindlichkeit der Sulfochloridgruppe nur Säuren verwandt werden konnten und diese sich als zu schwach erwiesen.

Das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid setzte seiner Reduktion zum 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan (XII.) zuerst große Schwierigkeiten entgegen. Am leichtesten und in bester Ausbeute erhält man

XII.



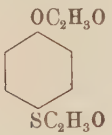
es beim Arbeiten in alkoholischer Lösung und Benutzung von Zinkstaub und Salzsäure als Reduktionsmittel in der Wärme. Es konnte nicht rein erhalten werden, da es sich bei der Destillation, selbst im luftverdünnten Raum, unter Kohlensäureabspaltung zersetzte. Es bildet gefärbte Merkaptide und ist, gut getrocknet, vollständig beständig; feucht an der Luft stehen gelassen, oxydiert es sich unter Bildung disulfidartiger Verbindungen. Sonst zeigt es die Eigenschaften der Merkaptane.

Die Abspaltung der Carbäthoxygruppe und die Darstellung des 1-Phenol-4-merkaptans geschieht durch

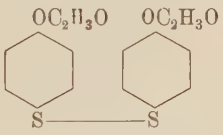
Kochen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung. Es bildet zuerst ein Oel, welches jedoch nach der Destillation im luftverdünnten Raum zu einer schönen Kristallmasse erstarrt. Vollständig trocken, ist es unbegrenzt haltbar, zersetzt sich jedoch feucht unter Bildung von merkaptanhaltigem Disulfid.

Mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht die erwartete Diacetylverbindung (XIII.). Braucht man jedoch konzentrierte Schwefelsäure als wasserabspaltendes Agens, so entsteht die Diacetylverbindung des Disulfids (XIV.), die man auch durch Behandeln des Disulfids mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten kann.

XIII.

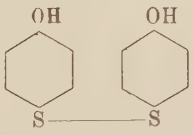


XIV.



Schwache Oxydationsmittel, wie Lösungen von Ferrichlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumferricyanid u. s. w. führen das Merkaptan in das 1-Phenol-4-Disulfid (XV.) über, das sich auszeichnet durch seine

XV.



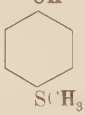
große Löslichkeit, außer in Wasser.

Alle die vorerwähnten Angaben über das 1-Phenol-merkaptan und -disulfid, sowie deren Acetylverbindungen wurden verglichen mit denen Leuckarts, sie stimmen in ausreichender Weise mit diesen überein.

Die weiteren Untersuchungen bezogen sich auf das 1-Phenol-4-methylsulfid und Derivate desselben.

Läßt man in methylalkoholischen Lösung bei Gegenwart von Natriummethylat (1 Mol.) Jodmethyl auf das 1-Phenol-4-Merkaptan (1 Mol.) wirken, so erhält man das 1-Phenol-4-methylsulfid (XVI.). Der gleiche Körper, und nicht, wie man erwarten sollte, das 1-Anisyl-4-methylsulfid (XVII.) entsteht beim Behandeln des 1-Phenol-4-merkaptans in alkalischer Lösung (2 Mol. Natronlauge auf ein Mol. Merkaptan) mit Dimethylsulfat (2 Mol.), so daß zur Herstellung des Methylsulfid immer die letzte Methode unter Benutzung nur 1 Mol. Dimethylsulfats angewandt wurde. Das 1-Anisyl-4-methylsulfid

XVI.



XVII.

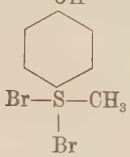
wurde dargestellt, indem man mittels Natriumaethylats das 1-Phenol-4-methylsulfid in sein Natriumsalz überführte und dieses mit Jodmethyl behandelte.

Das 1-Phenol-4-methylsulfid entsteht nicht beim Zusammenbringen von Merkaptan und Jodmethyl. Es zeichnet sich aus durch einen angenehmen, an Piperidin erinnernden Geruch; sowie seine Kristallisationsfähigkeit, das 1-Anisyl-4-methylsulfid durch seinen äußerst niedrigen Schmelzpunkt.

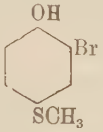
Läßt man Brom (2 Mol.) auf das 1-Phenol-4-methylsulfid wirken, so entsteht bei guter Kühlung ein Additionsprodukt, das 1-Phenol-methylsulfiddibromid (XVIII), eine sehr unbeständige Substanz, die sich schon im Vaccuum unter Bromwasser-

stoffabgabe zersetzt. Läßt man sie dagegen in Chloroformlösung unter Feuchtigkeitsabschluß stehen, so tritt Kernsubstitution ein und sie verwandelt sich in das 1-Phenol-2-brom-4-methylsulfid (XIX.).

XVIII.

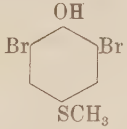


XIX.



Bringt man 4 Mol. Brom in Chloroformlösung zusammen mit 1 Mol. Methylsulfid, so entsteht auch zuerst wieder das Dibromadditionsprodukt, welches sich jedoch über das Monobromsubstitutionsprodukt in das 1-Phenol-2,6-dibrom-4-methylsulfid (XX.) verwandelt. Die gleiche Substanz untersuchten Zincke und Glahn[1]), sie erhielten sie durch Schütteln der alkalischen Lösung des 1-Phenol-2,6-dibrom-4-merkaptans mit Dimethylsulfat, oder durch Einwirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholiche Lösung des Merkaptans bei Gegenwart von Natriummethylat.

XX.

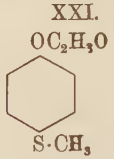


An Oxydationsmittel wurden nun auf das 1-Phenol-4-methylsulfid einwirken lassen: Wasserstoffsuperoxydlösung, 3% und 33%. und Salpetersäure, 1,4 und 1,2. 3% Wasserstoffsuperoxyd rief überhaupt keine Oxydation hervor, während Perhydrol so stark einwirkte, daß die Sulfmethylgruppe

1) Ber. 40. 3039.

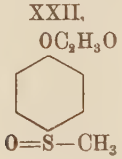
abgespalten wurde und Körper mit ganz geringem Schwefelgehalt, herrührend von Verunreinigungen, entstanden. Da vermutet wurde, diese eigentümliche Reaktion sei durch die freie Hydroxylpruppe bedingt, so wurde die Acetylverbindung, das 1-Acetylphenyl-4-methylsulfid (XXI.) dargestellt, welches sich glatt

XXI.

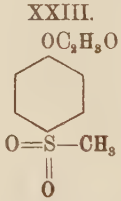


mit 1, bezw. 2 Mol. Perhydrol zum 1-Acetylphenyl-4-methylsulfoxyd (XXII.) und 1-Acetylphenyl-4-methylsulfon (XXIII.) oxydieren ließ.

XXII.

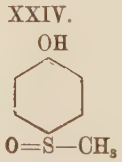


XXIII.

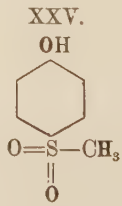


Ersteres konnte leicht dargestellt und dann in das zugehörige 1-Phenol-4-methylsulfoxyd (XXIV.) übergeführt werden. Es gelang aber nicht, die Verbindung XXIII. zu isolieren, da sofort Verseifung zum 1-Phenol-4-methylsulfon (XXV.) eingetreten war.

XXIV.



XXV.



Mit dieser leichten Verseifbarkeit hing auch die Tatsache zusammen, daß von dem Sulfon trotz ver-

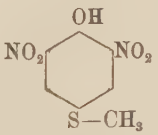
schiedener Versuche keine Acetylverbindung hergestellt werden konnte. Der Grund für dieses eigentümliche Verhalten liegt wahrscheinlich in der im Verhältnis zur Hydroxylgruppe zu großen Acidität der Sulfongruppe. Einer ähnlichen Erscheinung begegnet man bei der Acetylierung der Pikrinsäure oder der 1-Phenol-4-sulfosäure.

Läßt man stärkere Oxydationsmittel auf das 1-Phenol-4-methylsulfid wirken, wie Salpetersäure, so kommt man zu ähnlichen Resultaten, wie sie Zincke und Glahn[1]) beim 1-Phenol-2,6-dibrom-4-methylsulfid erhielten.

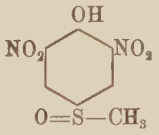
Salpetersäure 1,4 ruft weitgehende Aenderungen im Molekül hervor; sie wirkt nicht nur durch Einführung zweier Nitrogruppen in die Stellungen 2 und 6 nitrierend, sondern auch so stark oxydierend, daß die Sulfmethylgruppe abgespalten und durch Einführung einer dritten Nitrogruppe Pikrinsäure erhalten wird. Die Oxydation des Sulfmethylrests geht bis zur Bildung von Schwefelsäure.

Auch Salpetersäure 1,2 wirkt nitrierend, denn wie an der zuerst auftretenden Farbe der Lösung zu erkennen ist, entsteht 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfid. (XXVI.) Diese Verbindung läßt sich jedoch nicht isolieren, sondern es tritt sofort Oxydation zum gelbgefärbten 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methyl-sulfoxyd (XXVII.) ein. Zincke und Glahn[2]) erhielten das Sulfoxyd ebenfalls durch Oxydation des Sulfids mit Salpetersäure.

XXVI.



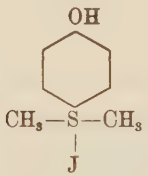
XXVII.



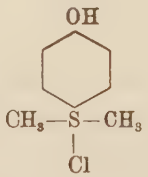
1) Ber. 40 S. 3039.
2) loc. cit.

Weiter ist untersucht worden das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid (XXVIII.) Es entsteht durch Einschließen gleicher Mengen 1-Phenol-4-methylsulfid und Jodmethyl im Bombenrohr und Erhitzen im Wasserbad. Durch frischgefälltes Silberchlorid wurde das Jodid überführt in das 1-Phenol-4-dimethyl-sulfoniumchlorid (XXIX.)

XXVIII.



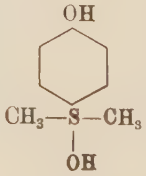
XXIX.



Das Sulfoniumjodid und -chlorid haben sehr gute kristallinische Eigenschaften. Sonst vollständig beständig, spalten sie, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Jod- oder Chlormethyl ab und bilden das Methylsulfid zurück. Dasselbe tritt ein, wenn man ihre Lösungen in Wasser anhaltend kocht. Aus den wässrigen Lösungen des Sulfoniumchlorids fällt Chromsäure das chromsaure Salz, Platinchlorid bei Gegenwart von Salzsäure das schön orange gefärbte Chloroplatinat.

Erhitzt man das Sulfoniumjodid oder -chlorid längere Zeit mit 33% Alkali, so gehen sie nur schwer und zum geringen Teil, sehr leicht dagegen und vollständig durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd über in das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd (XXX.).

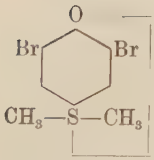
XXX.



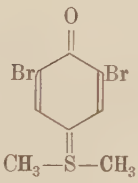
Zum ersten Mal ist damit die freie Base und nicht wie bei den Untersuchungen ähnlicher Körper das Anhydrid isoliert werden. Zincke und Glahn[1]) erhielten nämlich aus dem 1-Phenol-2,6-dibrom-4-dimethylsulfoniumjodid und Völcker aus dem 1-Phenol-2,6-dichlor-4-dimethylsulfoniumjodid durch Schütteln mit Silberoxyd nur das 2,6-Dibrom-4-dimethylthioniumchinon (XXXI.) bezw. das 2,6-Dichlor-4-dimethylthioniumchinon XXXII. Besagte Körper können sowohl als Anhydrid (a) als auch als Chinon (b) angesehen werden.

XXXI.

a.

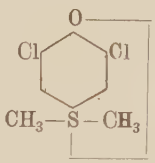


b.

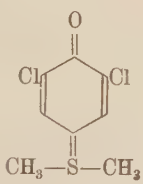


XXXII.

a.



b.



Es scheinen also im Kern substituierte Gruppen einen Einfluß auf die Anhydridbildung auszuüben; denn wenn die Untersuchungen von Kehrmann und Sava[3]) nicht anzuzweifeln sind, zeigen in der Seitenkette vorhandene Gruppen keine Einwirkung. So behaupten die erwähnten Verfasser, den Methyl- bez. Aethyläther des hier beschriebenen Sulfoniumhydroxyds, das p-Anisyl- und p-Phenetyldimethylsulfoniumhydroxyd dargestellt zu haben. (XXXIII. und XXXIV.)

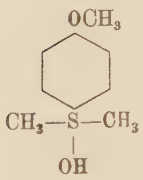
---

1) loc. cit.

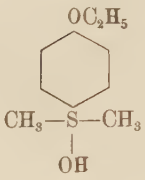
2) loc. cit.

3) Ber. 45, 2895.

XXXIII.



XXXIV.



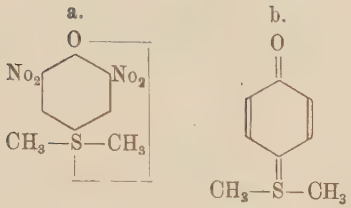
Die erwähnten Verbindungen wurden erhalten, indem man das p-Thioanisol und p-Thiophenetol in ihre Bleisalze überführte und diese längere Zeit mit einem Ueberschuß von Dimethylsulfat (5 Mol. auf 1 Mol.) erhitzte. Leider sind die betreffenden Körper nicht isoliert, sondern nur durch ihr Mercuridoppelsalz und Chloroplatinat charakterisiert worden.

Das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd ist ein Körper mit rein basischem Charakter; er reagiert in wässriger Lösung, ziemlich stark sogar, alkalisch und schmeckt laugenhaft. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, im Vacuum schon eher, zersetzt er sich unter Bildung eines braunen Oels. Wie Kehrmann und Sava nachgewiesen haben, und wie auch hier zweifelsohne anzunehmen ist, tritt die Abspaltung von Methylalkohol unter Rückbildung des Methylsulfids ein. Es konnte also die Behauptung der Verfasser, daß Sulfinbasen in ganz analoger Weise wie quaternäre Ammoniumbasen zerfallen, bestätigt werden.

Ein ebenfalls von Zincke und Glahn [1]) dargestellter Körper wurde erhalten, als das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid mit Salpetersäure 1,41 gekocht wurde: das 2,6-Dinitro-p-dimethylthioniumchinon (XXXV.). Man kann es als Anhydrid (a) und als Chinon (b) auffassen.

1) loc. cit.

XXXV.



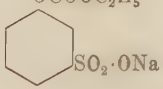
Sie erhielten es durch Kochen des 1-Phenol-2,6-dibrom-4-dimethylsulfoniumjodids mit konz. Salpetersäure. Auch hier konnte die von den Verfassern beobachtete Umwandlung in das charakteristisch rot gefärbte 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfid (XXVI.) durch Kochen mit Bromwasserstoff oder Salzsäure nachgewiesen werden.

Die bei diesen Untersuchungen gemachten Erfahrungen werden nun auf das 1-Phenol-3-sulfosaure Natrium übertragen.

Als Ausgangsmaterial wurde das technische Salz genommen, das jedoch wegen seiner außerordentlichen Löslichkeit nicht umkristallisiert werden konnte.

Unter Vernachlässigung der Verunreinigungen wurde es in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge gelöst und durch Schütteln mit chlorkohlensaurem Aethyl in das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaure Natrium (XXXVI.) übergeführt.

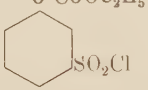
XXXVI.



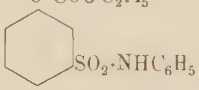
Wie schon die vorhergehende Verbindung, so zeichnet sich diese durch ihre außerordentlich große Löslichkeit aus, welche sogar verhindert, das reine Material in mehr als 10—15% Ausbeute zu erhalten.

Dampft man die Lösung des Natriumsalzes mit dem bei der Reaktion entstandenen Kochsalz ein, und behandelt diese Mischung mit Phosphorpentachlorid, so entsteht das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfochlorid (XXXVII.). Auf diese Weise hergestellt, bildet das Sulfochlorid ein schwerflüssiges, braunes Oel, das sehr gut gewaschen werden muß, um es auf das Merkaptan zu verarbeiten. In reinem

XXXVII.



XXXVIII.

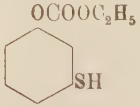


Zustande dagegen bildet es eine zwar fest werdende, aber schon durch Fingerdruck leicht zu verflüssigende, weiße Kristallmasse.

Durch Kochen mit Anilin geht es leicht in das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfanilid über (XXXVIII.), was zur Charakterisierung des Sulfochlorids auch näher untersucht wurde.

Das von dem entstandenen Phosphoroxychlorid völlig befreite Sulfochlorid wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösuug zum 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan (XXXIV.) reduziert.

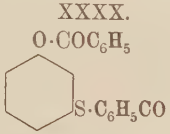
XXXIX.



Die Ausführung ist hier etwas schwieriger wie beim p-Produkt, da das Sulfochlorid flüssig ist. Man suspendiert deshalb das Sulfochlorid in Alkohol und gibt den Zinkstaub anteilsweise zu. Das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan bildet auch ein Oel mit denselben Eigenschaften wie das p-Produkt.

Die Abspaltung der Carbäthoxygruppe und Ueberführung in das 1-Phenol-3-merkaptan geschieht mittels Natronlauge. Charakterisiert wurde es durch die Dibenzoylverbindung (XXXX.).

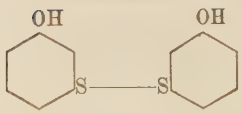
XXXX.



Mit dem im experimentellen Teil näher beschriebenen 1-Phenol-3-merkaptan ist nun die letzte der dem Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon entsprechenden schwefelhaftigen Verbindungen, die an Stelle einer Hydroxyl- eine Merkaptogruppe enthalten, dargestellt worden. Sie zeigen in ihrem Verhalten große Analogien. Alle zeichnen sich durch ihre stark zerstörende Wirkung der Haut gegenüber aus und besitzen einen unangenehmen Geruch. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, destillieren bei gewöhnlichem Druck zum geringen Teil zersetzt, im luftverdünnten Raum unzersetzt. Lösungen der Schwermetalle fällen aus ihren alkoholischen Lösungen ähnlich gefärbte Niederschläge, und konzentrierte Schwefelsäure ruft bei allen veränderliche Färbungen hervor. Wenig löslich in Wasser, sind sie in Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzin und Benzol. Feucht an der Luft stehen gelassen, oder mit Ferrichlorid ihre Lösungen versetzt, geben sie eine Veränderung, die auf der Bildung von Disulfiden beruht. Die Schmelzpunkte der Phenolmerkaptane liegen alle sehr niedrig und werden wie diejenige der Dioxybenzole höher von der o- über die m- zur p-Verbindung.

Bei der Herstellung des 1-Phenol-3-disulfids (XXXXI.) waren zuerst einige Schwierigkeiten zu überwinden, da es mit den gewöhnlichen Oxydations-

XXXXI.

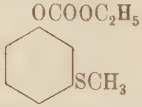


mitteln, wie 3% Wasserstoffsuperoxydlösung, Bromwasser und Ferrichloridlösung nur als braunes Oel erhalten werden konnte. Erst Versetzen mit Kaliumferricyanidlösung bei Gegenwart von Alkali und Ansäuern mit nachfolgendem Ausäthern führte zum Ziel. So hergestellt, bildete das Disulfid nach dem Umkristallisieren eine weiße, feste Masse.

Die weitere Untersuchung der das Merkaptan charakterisierenden Körper, wie Methylsulfid, Oxydationsprodukte desselben, Bromverbindungen u. s. w. geschah hier nicht wie beim p-Produkt über das Phenolmerkaptan, sondern dazu wurde das leichter zugängliche 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan benutzt.

Da durch Soda die Carbäthoxygruppe nicht, oder nur zum ganz geringen Teil abgespalten wurde, so konnte durch Schütteln mit Dimethylsulfat in Sodalösung das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan leicht in das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid (XXXXII.) übergeführt werden. Leider konnte dieses

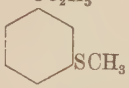
XXXXII.



weder rein erhalten noch charakterisiert werden. Getrocknet ist es vollständig beständig und läßt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen. Erhitzt man es bei gewöhnlichem Druck, so tritt vollständige Zersetzung ein. Im luftverdünnten Raum erhitzt,

findet zuerst Kohlensäureabspaltung statt, darauf geht ein farbloses Oel über, was sich aus 2 Bestandteilen zusammengesetzt erwies. Kochte man nämlich mit Natronlauge, so blieb ein Teil ungelöst, der wohl verunreinigtes 1-Phenetyl-3-methylsulfid (XXXXIII.) sein dürfte. Die alkalische Lösung wurde darauf angesäuert und ausgeäthert. Das im luftverdünnten Raum destillierte Oel erwies sich als reines 1-Phenol-3-methylsulfid (XXXXIV.)

XXXXIII.



XXXXIV.

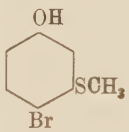
Denselben Körper erhielt man aus dem 1-Carbäthoxyphenol-methylsulfid durch Kochen mit Natronlauge und Ansäuern. Auch bei der Darstellung des 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfids trat er als Nebenprodukt auf. Durch die bei der Methylierung auftretende Wärme wurde bei einem kleinen Teil der Substanz die Carbäthoxygruppe abgespalten und das 1-Phenol-3-methylsufid gebildet.

Das 1-Phenol-3-methylsulfid ist ein farbloses, schwerflüssiges Oel, das in einer Kältemischung ähnlich dem Merkaptan erstarrt. Sonst besitzt es alle Eigenschaften des p-Produkts.

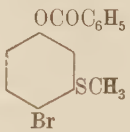
Wieder wurde auf das 1-Phenol-3-methylsulfid Brom einwirken lassen. Nahm man 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Methylsulfid, so erhielt man nicht wie bei der p-Verbindung ein Additionsprodukt, sondern das Brom trat in dem Kern in die zur Sulfmethylgruppe benachbarte Stellung 4 ein und bildete das 1-Phenol-4-brom-3-methylsulfid (XXXXV.). Da dieser Körper jedoch nur als Oel erhalten wurde,

so mußte er durch seine Benzoylverbindung (XXXXVI.), die fest wurde, charakterisiert werden.

XXXXV.



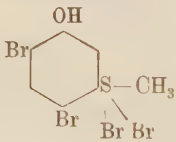
XXXXVI.



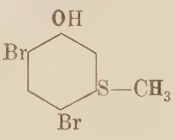
Erst wenn man mehr Brom einwirken ließ, und zwar (mit geringem Ueberschuß) 6 Moleküle, so entstand ein Additionsprodukt. Jedoch traten 2 Atome Brom zuerst in die Stellungen 4 und 6 in den Kern und dann lagerten sich die restlichen 2 Atome Brom an die Sulfmethylgruppe an, sodaß man das 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfiddibromid (XXXXVI.) erhielt. Dieses bildet eine sehr labile Verbindung, die sich unter Bromwasserstoffabgabe zersetzt.

Beschleunigt man die Abspaltung des angelagerten Broms durch Anreiben mit Natriumbisulfitlösung, so entsteht das dem Dibromid zu Grunde liegende 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid (XXXXVIII.).

XXXXVII.



XXXXVIII.

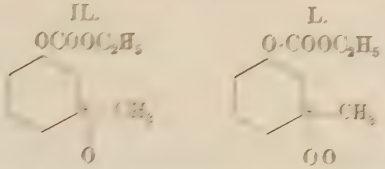


Umgekehrt kann man auch das Dibromid aus dem 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid durch Behandeln mit Brom in Chloroformlösung unter guter Kühlung erhalten.

Zur Herstellung des Sulfoxyds und Sulfons wurde, wie schon erwähnt, das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid benutzt. Gab man zu dessen Eisessiglösung die auf 1 Molekül berechnete Menge Perhydrol

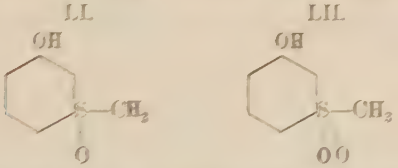
hinzu, so entstand das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfoxyd (II.), nahm man 2 Moleküle Perhydrol, so bildete sich das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfon (I.). Während letzteres fest wurde, konnte man das Sulfoxyd nicht fest erhalten.

II. L.



Würden beide Produkte mit Natronlauge gekocht, so entstand nach dem Ansäuern das 1-Phenol-3-methylsulfoxyd (LI.) und das 1-Phenol-3-methylsulfon (LII.). Wieder blieb das Sulfoxyd ölig und mußte durch seine Benzoylverbindung charakterisiert werden, das Sulfon konnte man kristallin erhalten. Zur Prüfung, ob Sulfoxyd vorlag,

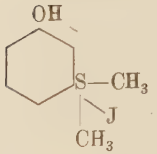
LI. LII.



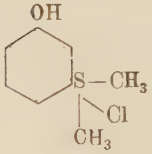
wurde eine Probe in konzentrierte Jodkaliumlösung gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Die erwartete Jodausscheidung trat ein.

Um das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid (LIII.) zu erhalten, muß man gleiche Teile 1-Phenol-3-methylsulfid und Jodmethyl im Bombenrohr im siedenden Wasserbad erhitzen. Das Jodid hat gute kristallinische Eigenschaften, während sie das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumchlorid (LIV.) nicht besitzt. Beide sind sehr viel leichter löslich wie das p-Produkt.

LIII.



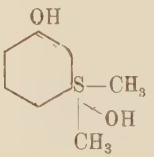
LIV.



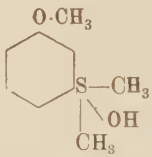
Sie zersetzen sich, auf höhere Temperatur erhitzt, unter Abspaltung von Jod- bezw. Chlormethyl und Rückbildung des 1-Phenol-3-methylsulfids. Das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumhydroxyd (LV.) bildet sich durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenen Silberoxyd. Wie das p-Produkt ist es eine ziemlich starke Base, auch der Geschmack ist laugenhaft.

Den Methyläther dieser Substanz, das m-Anisyldimethylsulfoniumhydroxyd (LVI.) ist nach den Angaben von Kehrmann und Sava[1]) aus dem

LV.



LVI.



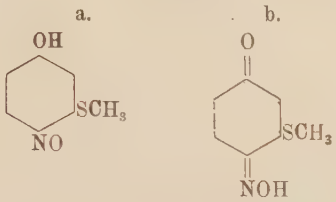
Bleisalz des m-Thioanisols durch Erhitzen mit einem Ueberschuß von Dimethylsulfat erhalten und durch das Mercuridoppelsalz und Chloroplatinat charakterisiert worden.

Von Erfolg begleitet war auch ein Versuch von dem 1-Phenol-3-methylsulfid zu einer von Zincke und Müller[2]) hergestellten Verbindung, dem 1-Phenol-4-nitroso-3-methylsulfid (LVII.), zu gelangen. Der Körper läßt sich durch Behandeln des 1-Phenol-

1) Ber. 45, 2892.
2) Ber. 46, 1777.

3-methylsulfid in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit darstellen. Müller

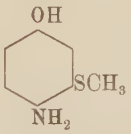
LVII.



erhielt ihn durch Verseifen des 3-Sulfmethyl-4-Nitroso-dimethylanilins mit Natronlauge. Man kann für die Verbindung 2 Formeln angeben, je nachdem man sie als Nitrosophenol (a) oder als Chinoxin (b) auffaßt.

Reduziert man sie in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so konnte man wie Zincke und Müller daraus das 1-Phenol-4-amido-3-methylsulfid (LVIII.) erhalten.

LVIII.

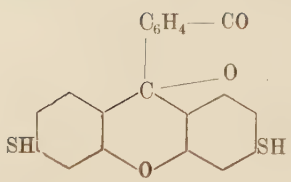


Schließlich wurden noch einige Versuche gemacht, eine Kondensation des 1-Phenol-3-merkaptans und des Methylsulfid mit Phtalsäureanhydrid zu erreichen, um so zu schwefelhaltigen Phtaleïnen zu gelangen. Jedoch waren die Versuche nur teilweise von Erfolg begleitet.

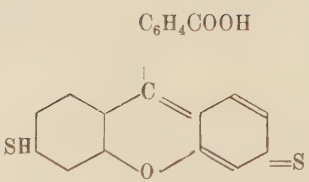
Schmolz man 2 Moleküle 1-Phenol-3-merkaptan zusammen mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid, und benutzte man geschmolzenes Zinkchlorid als Kondensationsmittel, so bildete sich das Thiofluoresceïn (LIX.) unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser.

LIX.

a.



b



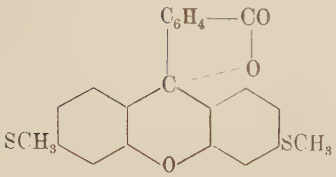
Bei der Reaktion wurde nicht, wie zuerst angenommen wurde, zwischen den beiden Merkaptogruppen Schwefelwasserstoff abgespalten, sondern zwischen den beiden Hydroxylgruppen Wasser. Für das Thiofluoresceïn können 2 Konstitutionsformeln angegeben werden, die gewöhnliche (a) und die Chinonformel (b), letzterer ist wohl der Vorzug zu geben.

Leider konnte es nicht rein erhalten werden, da die Merkaptogruppe den zur Reinigung und Befreiung vom Zinkchlorid dienenden Operationen gegenüber zu empfindlich war. So trat z. B. beim längeren Stehen der ammoniakalischen Lösung eine Trübung ein, die sicher auf der Bildung disulfidartiger Verbindungen beruhte.

Das Thiofluoresceïn konnte nur als durch Kochsalz und Zinkchlorid verunreinigtes braunes Pulver erhalten werden, das, feucht aufgehoben, sich bald unter Verharzung zersetzt. Die alkalischen Lösungen des Körpers zeigen schöne Fluorescenzerscheinungen, die in Alkohollösung noch besser zum Ausdruck kommen.

Benutzt man an Stelle des Merkaptans das 1-Phenol-3-methylsulfid, so entsteht eine gut charakterisierte Verbindung, das Dimethylthiofluoresceïn (LX.).

LX.



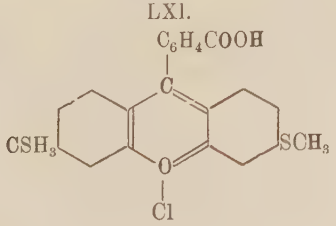
Es ist leicht rein zu erhalten und bildet einen vollständig beständigen Körper. Die kleinen, weißen Kriställchen halten sich, im Exsiccator über Alkali aufgehoben, unverändert. Läßt man sie jedoch an der Luft stehen, so nehmen sie bald eine rötliche Farbe an. Das Dimethylthiofluoresceïn bildet nämlich mit Säuren prachtvoll gefärbte Additionsprodukte. So konnten mit Schwefelsäure und Salpetersäure schöne rote, wie Goldbronce glänzende Kristalle erhalten werden, die jedoch bei längerem Stehen zerfallen.

Schon ganz geringe Mengen Säuren lassen die gefärbten Additionsprodukte entstehen, so daß das Dimethylthiofluoresceïn als Indicator verwandt werden kann.

Kalt unlöslich in Natronlauge, wird der Phtalsäurerest beim Kochen damit, leichter in alkoholischer Lösung, aufgespalten und die Verbindung wasserlöslich.

Genauer untersucht wurde das Salzsäureadditionsprodukt, oder besser das Dimethylthiofluoresceïnoxoniumchlorid (LXI.).

LXI.



Es bildet prachtvoll rote, mit einem Stich ins Violette gefärbte Blättchen, die man erhält, wenn man die methylalkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, oder, wenn man trockenes Salzsäuregas in die Chloroform- oder Benzollösung des Dimethylthiofluoresceïns einleitet.

Die Verbindung ist jedoch nicht beständig, sondern zersetzt sich unter Abspaltung von Salzsäure und Rückbildung des Dimethylfluoresceïns.

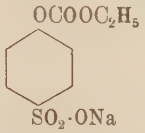
Durch Wasser wird sie schon zum größten Teil verseift, vollständig durch Uebergießen mit Methylalkohol und Amoniak, was auch zur Bestimmung des Salzsäuregehalts benutzt wurde.

Alle Lösungen des Körpers zeigen, bei Gegenwart von Salzsäure, prachtvolle Farben- und schwache Fluorescenzerscheinungen.

Experimenteller Teil.

I. 1,4-Phenolmercaptan und Derivate.

1-Carbäthoxyphenol-4-sulfosaures Natrium.



100 gr p-phenolsulfosaures Natrium wurden unter gelindem Erwärmen in 250 ccm (2n) Natrolauge und 100 ccm Wasser gelöst. Nachdem wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, füllt man die Flüssigkeit in eine mit eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flasche und gibt anteilsweise unter gutem Schütteln und öfterem Lüften des Stopfens 60 gr chlorkohlensaures Aethyl (10% Ueberschuß) hinzu. Darauf schüttelt man noch eine $^1/_4$ Stunde gut durch, indem man gelegentlich unter fließendem Wasser kühlt. Ist die Reaktion beendet, so gießt man in einen Stutzen und läßt über Nacht stehen. Am andern Morgen hat sich von der Oberfläche her ein dicker Brei schuppenähnlicher Kristalle abgesetzt, der ohne Nachwaschen abgesaugt, fest abgepreßt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad getrocknet wird. Dabei zerfallen die Kristalle in ein ganz feines Pulver, das nur wenig durch Kochsalz verunreinigt ist. Ausbeute 90—100 gr, entsprechend 70% der Theorie. Die

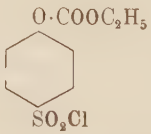
Mutterlauge wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand fein zerrieben und als 20 gr 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfosaures Natrium bei der Verarbeitung auf das Sulfochlorid in Rechnung gebracht. Die Verbindung kann aus 96% Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden. Im ersteren Falle erhält man silberglänzende Schuppen, im letzteren sargähnliche, große, durchsichtige Kristalle. In Wasser ist das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfosaure Natrium leicht löslich, während es in allen andern Lösungsmitteln außer Alkohol und Eisessig unlöslich ist.

Zur Analyse wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert und 3 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,4287 gr Substanz gaben 0,1178 gr Na_2SO_4
0,1567 „ „ „ 0,1385 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_9O_6SNa$	
Molgew. 268,20	Gefunden:
Na = 8,59	8,91
S = 11,95	12,13

1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid.



Man bringt in einen Rundkolben mit kurzem Hals 50 gr 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfosaures Natrium, gut getrocknet und pulverisiert, zusammen mit 50 gr fein zerriebenen Phosphorpentachlorid und schüttelt gut durch. Der Inhalt erwärmt sich und wird unter Entweichen großer Mengen Salzsäure flüssig. Es bildet sich ein schmutzigweißes, dick sirupöses Oel. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Wenn die Masse vollständig steif und

unbeweglich geworden ist, läßt man erkalten und gibt Eisstückchen hinzu. Unter weiterem kräftigen Umschütteln und Wasserzusatz erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem weißgrauen Kristallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und nach dem Abpressen im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wird. Die Ausbeute ist sehr gut, fast 95% der theoretisch berechneten Menge.

Das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid wird nach vorhergegangenem guten Trocknen aus Benzin umkristallisiert. Man erhält so lange, strahlenförmig anschießende, farblose Nadeln. Aus Eisessig kommt es in großen, durchsichtigen Kristallen von rhombischen Habitus heraus. Das Sulfochlorid ist leicht löslich in kaltem Aether und Choroform, löslich in kaltem Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Benzin, schwer löslich in Benzol und Toluol. Es schmilzt unzersetzt bei 75° unter vorherigem Erweichen.

Das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid ist gegen kaltes Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur beständig, selbst gegen verdünnte Sodalösung, in der Wärme dagegen wird die Sulfosäure zurückgebildet.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und 3 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1924 gr Substanz gaben 0,1673 gr $BaSO_4$ und 0,1042 gr AgCl

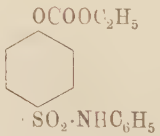
Berechnet für $C_9H_9O_5ClS$	
Molgew. 264,54	Gefunden:
Cl = 13,40	13,39
S = 12,09	11,94

Abspaltung der Carbäthoxygruppe aus dem 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid. Es wurde versucht, die Carbäthoxygruppe abzuspalten,

so zu dem 1-Phenol-4-sulfochlorid zu kommen und aus diesem durch Abspalten von Salzsäure einen Körper mit chinoidem Charakter zu erhalten. 2 gr 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid wurden längere Zeit mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Jedoch ohne Erfolg. Auch Lösen von 5 gr Sulfochlorid in 10 ccm Eisessig, Ueberführen in ein Bombenrohr, Einleiten von gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung und Erhitzen war vergeblich. Es wurde 2 und 7 Stunden lang im Wasserbad und 3 Stunden lang im Xylolofen erhitzt. Die Carbäthoxygruppe spaltete sich jedoch nicht ab, man erhielt immer das unveränderte Sulfochlorid zurück.

Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol, Ammoniak und Anilin auf das Sulfochlorid. Ebenso wurde vergeblich versucht, aus dem Sulfochlorid mittels Methyl- und Aethylalkohols den Methyl- und Aethyläther der Sulfosäure zu gewinnen, man erhielt immer nur die freie Säure. Auch das Amid konnte nicht erhalten werden, leicht dagegen gelang die Darstellung des Anilids.

1-Carbäthoxyphenol-4-sulfanilid.



10 gr Sulfochlorid wurden in einem Erlenmeyer mit 4 gr frisch destilliertem Anilin versetzt. Es trat sofort Reaktion ein und am Boden schied sich ein braunes Oel ab, das beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab hin fest wurde. Gibt man nun Wasser hinzu, dem etwas konzentrierte Salzsäure hinzugefügt war, spült in eine Reibeschale, zerdrückt

die gebildeten Knollen gut, bringt dann auf eine Nutsche und wäscht gut mit Wasser nach, so erhält man eine hellbraune Kristallmasse. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man 10 gr, entsprechend 80% der Theorie.

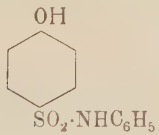
Das 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfanilid bildet aus Alkohol umkristallisiert, durchsichtige, farblose, rhombische Tafeln aus Benzol erhält man weiße, weiche Tafeln. Der Schmelzpunkt beider Kristallformen ist 102°, höher erhitzt zersetzt sich das Anilid. In Benzin ist es wenig löslich, leichter in Benzol, Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Eisessig und Aether.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Alkohol umkristallisiert und bei 60° im evacuierten Röhrenexsiccator 3 Stunden getrocknet.

0,1572 gr Substanz gaben 0,1159 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_5NS$	
Molgew. 321,16	Gefunden:
S = 9,96	10,17

1-Phenol-4-sulfanilid.



Zur Abspaltung der Carbäthoxygruppe eignet sich am besten (2 n) Natronlauge. 10 gr der Carbäthoxyverbindung werden mit etwas Alkohol angerieben, 30 ccm (2 n) Natronlauge (doppelt so viel als berechnet) hinzugegeben, die Lösung langsam erwärmt und darauf 10 Minuten kräftig gekocht. Läßt man nun etwas erkalten und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, so fällt das Sulfanilid als gelbbraunes Oel aus, das durch Schütteln und Reiben mit einem Glasstab fest wird. Nun zerdrückt man die gebildeten

Knollen, bringt auf die Nutsche und wäscht gut mit Wasser nach. Ausbeute an Rohprodukt 7 gr (ungefähr 90 % der Theorie). Zur Reinigung löst man nochmals in Natronlauge und fällt durch Salzsäure. Getrocknet wird auf dem Wasserbad und umkristallisiert aus Benzol oder Toluol.

Das 1-Phenol-4-sulfanilid bildet, aus Toluol umkristallisiert, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 141°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig löslich in heißem Benzin, löslich in Benzol und Toluol.

Zur Analyse wurde aus Toluol umkristallisiert und 5 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 95° getrocknet.

0,1232 gr Substanz gaben 0,1157 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3NS$

Molgew. 249,12	Gefunden:
S = 12,85	12,90

Beim Behandeln des Sulfanilids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht dieses, nicht wie erwartet wurde, in eine Monoacetylverbindung über, sondern in nachstehend beschriebene

Diacetylverbindung. 3 gr 1-Phenol-4-sulfanilid werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat 5 Minuten lebhaft gekocht. Nach dem Kaltwerden setzt man Wasser hinzu, worauf ein braunes Oel ausfällt, das nach mehrmaligem Waschen fest wird. Es wird auf die Nutsche gebracht, gut ausgewaschen und dann aus 96 % Alkohol umkristallisiert. Die Acetylverbindung bildet eine das Lösungsmittel vollständig erfüllende, weiße, asbestartige Masse. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man sie in farblosen, langen, spießförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 152-3°, die unzersetzt schmelzen

und leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether und heißem Alkohol, schwer sowohl in kaltem, als auch in heißem Benzin sind.

Zur Analyse wurde das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Produkt verwendet und 5 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 92° getrocknet.

0,1890 gr Substanz gaben 0,1325 gr $BaSO_4$
0,1745 gr „ „ 0,1232 gr „
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5NS$ —
Molgew. 333,16 Gefunden:
S = 9,61 9,63 9,69

1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan.

Zu Reduktion des Sulfochlorids zum Merkaptan wurden anfangs nach älteren Vorschriften Versuche angestellt, die jedoch alle wegen zu schlechter Ausbeute aufgegeben wurden. Schließlich wurde folgende Methode ausgearbeitet, die sich sehr gut bewährte.

In einem Rundkolben (500 ccm), dessen Stopfen einen Aufsatz trug, der den Anschluß eines Rückflußkühlers sowohl wie den eines Rührers ermöglichte, und der eine Oeffnung zur Einführung von Substanz oder Flüssigkeit hatte, wurden 250 ccm Alkohol und 50 gr Zinkstaub (70%) gebracht. Nun setzte man das Rührwerk in Gang und erhitzte den Inhalt des Kolbens auf 35—40°, was bei einer Wasserbadtemperatur von 45—50° eintritt. Dann gibt man durch die Oeffnung 5 ccm konzentrierte Salzsäure und ungefähr 5 gr Sulfochlorid (Rohprodukt) hinzu. Bald tritt Reaktion ein, wie man am Farbenumschlag des Kolbens merken kann. Der im Alkohol suspendierte

Zinkstaub ist nicht mehr dunkelgrau, sondern hellmausgrau. Sofort entfernt man das warme Wasser und läßt durch kaltes Kühlung eintreten. Nun gibt man in kleinen Zwischenräumen die noch fehlenden 45 gr Sulfochlorid zu. An der jetzt noch deutlicher auftretenden Färbung, dem Warmwerden des Kühlwassers und dem allmählichen Steifwerden des Kolbeninhalts erkennt man die fortschreitende Reaktion. Ist alles Sulfochlorid zugegeben, so läßt man mittels Tropftrichters rohe konzentrierte Salzsäure zufließen, und zwar die ersten 25 ccm schneller, den Rest von 150 ccm tropfenweise. Inzwischen hat man durch eine kleine Flamme unter dem Wasserbad den Inhalt des Kolbens allmählich in gelindes Sieden gebracht. Das Zink löst sich auf und bewirkt dadurch die Reduktion. Je nachdem die Flüssigkeit nur undurchsichtig oder milchig trübe ist, gibt man auf einmal noch 5—10 gr frischen Zinkstaub zu und erhitzt jetzt unter erneuten tropfenweisen Salzsäurezusatz zum kräftigen Sieden und unterhält dies ungefähr eine $^1|_2$ Stunde. Löst sich jetzt eine dem Kolben entnommene Probe nicht vollständig in Alkali, so muß man nochmals Zinkstaub zugeben. Andernfalls filtriert man von dem ungelösten Zink durch ein Faltenfilter unmittelbar in einen Rundkolben mit kurzem Hals ab und vertreibt im Kochsalzbad soviel Alkohol als möglich. Verdünnt man nun in einem Literstutzen mit viel Wasser, so tritt sofort eine milchige Trübung ein, die nach längerem Stehen verschwindet und das 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan setzt sich in Form kleiner brauner Oeltröpfchen am Boden des Gefäßes ab. Nun äthert man aus, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat, verdampft den Aether und erhält so ein schwerbewegliches, braunes Oel in einer Ausbeute von durchschnittlich 32 gr (entsprechend 70 % der

Theorie). Soll das 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan gleich auf das 1-Phenol-4-merkaptan verarbeitet werden, so ist ein Trocknen nicht nötig, und man erhält durch anhaftendes Wasser, das sich beim Erkalten über dem öligen Merkaptan absetzt, bis 38, ja 40 gr Ausbeute. (Den abdestillierten, etwas merkaptanhaltigen Alkohol kann man sehr gut wieder verwenden, da er die Reaktion leichter einleitet.)

Beim Arbeiten mit dem 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan ist große Vorsicht zu üben, besonders beim Ausäthern. Auf die Haut gebracht, ruft es nämlich, am gefährlichsten heiß, Entzündungen, Jucken und Abfallen der Epidermis hervor. Waschen mit Alkohol, sofort angewandt, ist die beste Hülfe. In Lösungen noch intensiver als isoliert besitzt es einen unangenehmen Geruch, der sich in Kleidungsstücke, Kopfhaar u.s.w. festsetzt.

Alle Versuche, das 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan rein zu erhalten, schlugen fehl; wohl läßt es sich durch Wasserdampfdestillation von Verunreinigungen trennen, aber analysenrein wird es nicht.

Im luftverdünnten Raum erhitzt, tritt zuerst Kohlensäureabspaltung unter starkem Aufschäumen ein. Ist diese beendet, so geht unter 17 mm Druck bei 147 bis 150° ziemlich konstant ein farbloses Oel über, das sogar fest wird, wenn man es in eine Kältemischung bringt. Aber der Schmelzpunkt von 15—24° sowohl wie die unten angeführten Analysen lassen darauf schließen, daß es ein Gemisch ist, wahrscheinlich von $C_6H_4(OH)(SH)$ und $C_6H_4(OC_2H_5)(SH)$. Auch durch längeres Stehenlassen des ausgefällten Merkaptans wurde versucht, dieses vielleicht fest zu bekommen und zu reinigen. In der Tat trat erst an der Oberfläche, dann nach Animpfen auch am Boden Festwerden des Oeles ein. Es wurde mit Hilfe von

Eiswasser gesammelt und versucht umzukristallisieren. Aber der niedrige Schmelzpunkt von 14—19° verhinderte dies. Wahrscheinlich war das hier entstandene Produkt eine Mischung von Merkaptan und Disulfid, hervorgerufen durch die Oxydation des Luftsauerstoffs.

Von sonstigen Eigenschaften des 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptans wäre nur noch zu erwähnen, daß seine alkoholische Lösung durch verschiedene Metallsalze gefällt wird. Es entsteht mit Sodalösung ein weißes Natriumsalz, mit Bleiacetat ein goldgelbes, mit Mercuronitrat ein schwarzes, mit Mercurinitrat ein gelblichweißes und mit Silbernitrat ein hellgelbes Salz.

Analysen des bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhaltenen und später fest gewordenen Oels:

I. 0,1752 gr Substanz gaben 0,2947 gr $BaSO_4$
II. 0,1991 gr „ „ 0,3244 gr „

entsprechend 23,09 und 22,37% S, während sich für den vermuteten Aether $C_6H_4(OC_2H_5)(SH)$ nur 20,77% berechnen. Analysen des bei längerem Stehen fest gewordenen Produkts:

I. 0,1884 gr Substanz gaben 0,2596 gr $BaSO_4$
II. 0,2030 gr „ „ 0,2995 gr „

entsprechend 18,91 und 20,26% S, während sich für das vermutete Merkaptan $C_6H_4(O{\cdot}COOC_2H_5)(SH)$ nur 16,15% berechnen.

Benzoylverbindung. Da die zur Charakterisierung des 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptans hergestellte Acetylverbindung nicht fest wurde, stellte man die Benzoylverbindung dar. 3 gr Merkaptan wurden in überschüssiger Sodalösung gelöst und Benzoylchlorid hinzugegeben. Es trat sofort Reaktion

ein, das zuerst sich am Boden absetzende Oel verschwand auf andauerndes Schütteln und es schied sich eine weiße, blättrige Kristallmasse ab. Nachdem etwas stehen gelassen worden war, wurde geprüft, ob die Flüssigkeit noch alkalisch reagierte, darauf abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge nachgewaschen. Trocknete man jetzt auf dem Wasserbad, und kristallisierte aus Toluol um, so erhielt man ganz schwach gelblich gefärbte, spießartig geformte Kristalle vom Schmelzpunkt 167—168°. Sie waren leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Toluol.

Zur Analyse wurde 4 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 94° getrocknet.

0,1518 gr Substanz gaben 0,1181 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4S$	
Molgew. 302,14	Gefunden:
S = 10,59	10,68

1-Phenol-4-merkaptan. (Monothiohydrochinon.)

10 gr 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan wurden mit 50 ccm (2 n) Natronlauge übergossen und $^1/_4$ Stunde im Kochen erhalten. Läßt man jetzt etwas erkalten und setzt dann verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, so tritt unter heftiger Kohlensäureentwicklung milchige Trübung der Flüssigkeit ein. Nach längerem Stehen setzt sich der Monothiohydrochinon in kleinen braunen Tröpfchen am Boden des Gefäßes ab. Nun äthert man — wieder unter Beobachtung einiger Vorsicht — aus und trocknet mit Natrium-

sulfat. Verdampft man jetzt den Aether, so bleibt im Destillierkolben ein rot- bis dunkelbraun gefärbtes Oel zurück, das einen unangenehmen Geruch besitzt. Ausbeute 5,9—6,2 gr, gleich 70% der Theorie.

Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, gibt das Oel stechend riechende Dämpfe ab, färbt sich dunkel und destilliert in hohem Grade zersetzt; im luftverdünnten Raum jedoch destilliert es bei 20 mm Druck von 144—146° fast ohne Vorlauf und Rückstand als farbloses Oel über. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt es zu einer homogenen Kristallmasse, in der man mit bloßem Auge zu Büscheln vereinigte strahlige Aggregate unterscheiden kann. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von 29—30° verflüssigt es sich schon durch Handwärme, Druck oder Reibung. Zur Weiterverarbeitung auf das 1-Phenol-4-methylsulfid eignet sich das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rohprodukt, auch braucht man es hier überhaupt nicht zu trocknen.

Das 1-Phenol-4-merkaptan ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin, in dem es jedoch auch löslich ist. Leicht löslich ist es auch in nicht zu wenig Alkali, aus dem es durch Säure wieder ausgefällt wird. Der Haut gegenüber besitzt es noch größere Gefahren wie das 1-Carbäthoxyphenol-4-merkaptan und hat ebenfalls einen unangenehmen Geruch. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine gelbe Färbung, die über Braun in ein beständiges Blaugrün übergeht, herrührend durch Bildung von Thiantrenderivaten. Mit Ferrichloridlösung gibt das Merkaptan einen gelbbraunen Niederschlag, der sich durch Soda smaragdgrün färbt. Seine alkoholische Lösung gibt mit Mercuriionen einen schwarzen, mit Mercuroionen einen hellorangenen, mit Kupferionen einen blaugrünen und mit Silberionen

einen hellgelben Niederschlag; während alle ihre Farbe beibehalten, verwandelt das Bleisalz die seine in ein tiefes Braun. Längere Zeit feucht an der Luft stehen gelassen, noch schneller bei Gegenwart von Ammoniak, färbt sich das Monothiohydrochinon gelbbraun, in dem es sich zu merkaptanhaltigem Disulfid oxydiert, trocken jedoch und rein konnte selbst bei großer Oberfläche keine Veränderung beobachtet werden.

Obige Angaben stimmen überein und ergänzen die Untersuchungen von Leuckart, Journal für praktische Chemie 1890 II 41, Seite 192.

Zur Analyse wurde das erstarrte 1-Phenol-4-merkaptan durch Eintauchen in ein Wasserbad geschmolzen, im Vacuumexsiccator $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, mittels Pipette in ein gewogenes Röhrchen gebracht und wie gewönlich behandelt.

0,1929 gr Substanz gaben 0,3551 gr $BaSO_4$

Berechnet für C_6H_6OS	
Molgew. 126,06	Gefunden:
S = 25,38	25,28

Diacetylverbindung. 2 gr 1-Phenol-4-merkaptan werden in einem Erlenmeyer mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat 5 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Darauf läßt man etwas erkalten und gibt Wasser zu. Gießt man nun von dem am Boden sich absetzenden Oel ab und wäscht noch zweimal mit Wasser nach, so erstarrt dieses auf Reiben mit einem Glasstab. Die Diacetylverbindung wird gesammelt, nochmals nachgewaschen und auf Ton gestrichen. Kristallisiert man jetzt aus Benzin um, so erhält man weiße, asbestartig, seidenglänzende Kriställchen vom Schmelzpunkt 66—67°. Die Ausbeute ist gut.

Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol und Aether, schwer löslich in Petroläther und Benzin, hierin heiß jedoch leicht löslich.

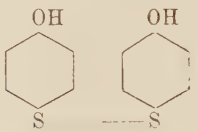
Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und im evacuierten Röhrenexsiccator bei 30° 6 Stunden getrocknet.

0,1453 gr Substanz gaben 0,1621 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3S$

Molgew. 210,1	Gefunden:
S = 15,23	15,32

1,1-Phenol-4-disulfid.



5 gr 1-Phenol-4-merkaptan (reines läßt sich sowohl wie Rohprodukt anwenden) werden mit viel Wasser übergossen und durch leichtes Anwärmen vollständig gelöst. Dazu gibt man in 3 Anteilen 5 ccm starke Ferrichloridlösung und schüttelt gut durch. Sofort bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag von Disulfid, der sich bei weiterem Schütteln zusammenballt. Nun saugt man ab und wäscht mit Wasser nach, bis die abtropfende Flüssigkeit farblos ist. Aus viel kochendem Wasser umkristallisiert, bildet das 1-Phenol-4-disulfid kleine spießähnliche Kristalle von ganz schwach gelblicher Färbung und dem Schmelzpunkt 150—151°. Die Ausbeute ist gut zu nennen.

Auch andere Oxydationsmittel, wie Bromwasser und 3% Wasserstoffsuperoxydlösung in wässeriger Lösung oder Kaliumferricyanidlösung bei Gegenwart von Alkali führen das Merkaptan ebenso leicht in das Disulfid über. In Alkohol gelöst, läßt es sich durch Zink und Salzsäure wieder leicht reduzieren.

Das 1-Phenol-4-disulfid ist in allen Lösungsmitteln, außer Benzin, Benzol und Chloroform, in denen es etwas schwerer löslich ist, leicht löslich; fast unlöslich ist es dagegen in kaltem, und leicht löslich in viel heißem Wasser.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkristallisiert und 4 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 93° getrocknet.

0,1301 gr Substanz gaben 0,2419 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2S_2$	
Molgew. 250,1	Gefunden:
S = 25,59	25,53

Die Angaben stimmen überein mit denen von Leuckart, Journal für praktische Chemie 1890 II 41, 192 ff.

Diacetylverbindung des 1-Phenol-4-disulfids.

Nimmt man bei der Herstellung der Acetylverbindung des 1,4-Phenolmerkaptans an Stelle des Natriumacetats konzentrierte Schwefelsäure als wasserabspaltendes Mittel, so erhält man nicht die oben beschriebene Diacetylverbindung des 1-Phenol-4-merkaptans, sondern die des 1-Phenol-4-disulfids.

Gibt man nämlich 3 gr Merkaptan zusammen mit 5 gr Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt die Reaktion stürmisch ein und beim Kochen tritt ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf.[1]) Das nach dem Abkühlen mit Wasser ausgefällte Oel wurde nach öfterem Waschen fest, dann gesammelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Aus Benzin umkristallisiert, bildete es zu Büscheln vereinigte, feine Nadeln vom

1) vergl. Kempf, Dissertation, Marburg, 1910.

Schmelzpunkt 88 –89°. Dieser sowohl wie die Analyse zeigte, daß nicht nur Acetylierung der Hydroxylgruppe, sondern auch Oxydation der Merkaptogruppe, wobei die Schwefelsäure zur schwefligen Säure reduziert wurde, eingetreten war.

Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Toluol, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzin, leicht in heißem und unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und 2 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 40° getrocknet.

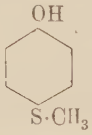
0,1138 gr Substanz gaben 0,1664 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4S_2$

Molgew. 334,14	Gefunden:
S = 19,15	19,31

Zur Charakterisierung des 1-Phenol-disulfids und zum Vergleiche der aus dem 1-Phenol-4-merkaptan hergestellten Verbindung wurden 3 gr Disulfid mit Essigsäureanhydrid übergossen, etwas geschmolzenes Natriumacetat hinzugefügt und 5 Minuten lang aufgekocht. Etwas abgekühlt, wurde mit Wasser die Acetylverbindung in Form eines braunen Oels erhalten, das auf Reiben mit einem Glasstab und Schütteln fest wird. Im Mörser werden nun bei Gegenwart von Wasser die gebildeten Knollen zerdrückt, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Getrocknet im Vacuumexsiccator und aus Benzin umkristallisiert, zeigte eine Probe dieses Produkts wie die aus dem Merkaptan hergestellte, und ein Gemisch beider, den Schmelzpunkt 88—89°.

Ausbeute war gut, Aussehen und Löslichkeit der Kristalle wie vorher beschrieben.

1-Phenol-4-methylsulfid.



Da zuerst angenommen wurde, bei der Methylierung des 1-Phenol-4-merkaptans mit Methylsulfat in alkalischer Lösung träte diese sowohl in die Hydroxyl- als auch in die Merkaptogruppe ein, wurde das Merkaptan unter Benutzung genau berechneter Mengen Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung in das 1-Phenol-4-merkaptomononatriumsalz übergeführt und dieses mit Jodmethyl behandelt.

So löste man 10 gr destilliertes Merkaptan in 39 gr einer 5% Lösung von Natrium in Methylalkohol und 20 ccm Methylalkohol. Dazu gibt man anteilsweise und unter guter Kühlung 12 gr Jodmethyl. Nun läßt man 15 Minuten stehen, kocht auf dem Wasserbad kurz auf und verdampft dann hier das überschüssige Jodmethyl. Gießt man jetzt die abgekühlte Lösung in einen Stutzen mit viel Wasser, so fällt ein feinschuppiger, silberglänzender Niederschlag, der an Benzoësäure erinnert, aus. Hat er sich abgesetzt, so gießt man von der darüber stehenden Flüssigkeit ab, äthert diese aus, trocknet und verdampft den Aether. Das kristallisierte 1-Phenol-4-methylsulfid saugt man ab, preßt gut ab und streicht auf Ton. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man noch $^1/_2$—1 gr in Form eines schwerbeweglichen Oeles, das beim Abkühlen unter der Wasserleitung erstarrt. Man erhält so bis zu 90% Ausbeute. Das getrocknete Methylsulfid kristallisiert man aus Benzin um und erhält weiße, silberglänzende, dünne Schüppchen vom Schmelzpunkt 84—85°.

Nachdem jedoch durch Lösen des Merkaptans in überschüssiger Natronlauge und Behandeln der Lösung mit Dimethylsulfat ebenfalls 1-Phenol-4-methylsulfid in guter Ausbeute erhalten worden war, wurde folgende billigere und rationellere Methode benutzt.

10 gr Merkaptan (Rohprodukt), d. h. 1 Mol., löste man in 120 ccm (2n) Natronlauge, d. h. etwas mehr als 2 Mol., und gab unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung in Mengen von 1 gr allmählich 11 gr Dimethylsulfat hinzu. Jedesmal trat eine Trübung der Flüssigkeit ein, die am Anfang wieder verschwindet, gegen Schluß der Reaktion jedoch bleibt. Nun läßt man den Rundkolben in Wasser oder an einem kühlen Ort noch längere Zeit unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Hat man geprüft, ob die Lösung noch alkalisch reagiert, so setzt man verdünnte Salzsäure hinzu bis zur stark sauren Reaktion. Dabei fällt das 1-Phenol-4-methylsulfid in den oben beschriebenen weißen Schüppchen aus. Sammeln, Nachwaschen und Trocknen geschieht genau wie vorher. Die Ausbeute mit 10 gr ist gut und ein Ausäthern hier unnötig. Bei Verwendung konzentrierterer Lösungen wie hier erwähnt geht die Reaktion schlechter und das Methylsulfid setzt sich in Oeltropfen ab, die erst auf Animpfen erstarren. Aus viel Benzin umkristallisiert, zeigt das mit Dimethylsulfat hergestellte Produkt denselben Schmelzpukt wie das mit Jodmethyl erhaltene.

Das 1-Phenol-4-methylsulfid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich dagegen in kaltem und nicht eben leicht löslich in heißem Benzin. Auch von Alkalien wird es gelöst, Zusatz von Säuren ruft Ausfällung in Form des silberglänzenden Niederschlags hervor. Es ist mit Wasser-

dämpfen leicht flüchtig und destilliert bei 236—242° unter geringer Zersetzung, wobei es in der Vorlage zu einer weißen Masse erstarrt, die in strahlenförmig angeordnete, kristallähnliche Gebilde angeordnet ist. Im luftverdünnten Raum destilliert das Methylsulfid bei 23 mm Druck und 157—159° unzersetzt. Sowohl Kristalle als auch Lösungen, am stärksten jedoch die Dämpfe beim Erhitzen, zeichnen sich durch einen süßlichen, an Piperidin erinnernden, Geruch aus. Auf die Haut gebracht, ruft es Entzündungen, Jucken und Schwellungen hervor. Mit Mercurinitrat bildet seine alkoholische Lösung einen schwer löslichen gelben Niederschlag und mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt eine hellrosa Färbung, die beim Erhitzen dunkelrot wird und schließlich tiefviolett bleibt.

Zur Analyse wurde aus viel Benzin umkristallisiert und 4 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1074 gr Substanz gaben 0,1781 gr $BaSO_4$

Berechnet für C_7H_8OS	
Molgew. 140,08	Gefunden:
S = 22,84	22,77

Acetylverbindung. 5 gr 1-Phenol-4-methylsulfid werden mit 7 gr Essigsäureanhydrid übergossen und 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich sofort und man beendet die Reaktion durch 5 Minuten langes Kochen. Kühlt man nun ab und setzt Wasser hinzu, so fällt ein braunes Oel aus, das, wenn es durch Waschen mit Wasser vom Essigsäureanhydrid befreit ist, auf Reiben mit einem Glasstab, oder auf Animpfen mit einem schon vorhandenen Kristall der Verbindung hin fest wird. Man saugt ab und trocknet durch Schmelzen der Substanz auf dem Wasserbad. Man kristallisiert dies in guter Ausbeute erhaltene Rohprodukt aus

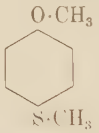
Benzin um und erhält, je nach den Konzentrationsbedingungen, farblose, lange — in einem Fall wurde ein Kristall von $2^1/_2$ cm Länge erhalten — von einem Punkt ausgehende Nadeln, oder weiße, seidenglänzende, asbestartig zusammenhängende Kriställchen vom Schmelzpunkt 43—44°. Die Acetylverbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Toluol, löslich in Chloroform und schwer löslich in kaltem Petroläther und Benzin, ihr Geschmack ist scharf ätzend.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und über Nacht im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1596 gr Substanz gaben 0,2032 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$	
Molgew. 182,1	Gefunden:
S = 17,57	17,48

1-Anisyl-4-methylsulfid.



Da es nicht gelungen war, durch Behandeln des 1-Phenol-4-merkaptans in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat 2 Methylgruppen in das Molekül einzuführen, so wurde versucht, die zu erwartende Verbindung auf anderem Wege darzustellen, und zwar durch Behandeln des Natriumsalzes des 1-Phenol-4-methylsulfids mit Jodmethyl unter Ausschluß von Wasser.

3 gr 1-Phenol-4-methylsulfid werden in 15 ccm absoluten Alkohols gelöst und dazu 10 gr einer 5% Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gegeben. Hierzu fügt man unter gutem Schütteln und Kühlung,

da die Flüssigkeit sehr warm wird, anteilsweise 3 gr Jodmethyl und läßt 20 Minuten stehen. Dann erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbad, verdampft das überschüssige Jodmethyl und versetzt die Lösung mit der doppelten Menge Wasser. Es tritt sofort eine milchige Trübung ein, die sich bald in Oeltropfen am Boden absetzt. Läßt man so längere Zeit stehen, so erstarren sie zu flachen Schüppchen, die man auf der Nutsche sammelt und mit eiskaltem Wasser nachwäscht. Nun streicht man auf Ton und kristallisiert um, indem man in Methylalkohol löst, filtriert, und vorsichtig mit heißem Wasser versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich leicht gelbgefärbte, glänzende Schüppchen ab, die sich ölig anfühlen und schon durch Handwärme verflüssigt werden. Schmelzpunkt 25—26°. Die Ausbeute beträgt 2 gr.

Das 1-Anisyl-4-methylsulfid ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in Wasser schwer, unlöslich ist es in Alkali.

Zur Analyse wurde das aus Methylalkohol durch Wasserzusatz umkristallisierte Produkt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexiccator getrocknet.

0,1712 gr Substanz gaben 0,2561 gr $BaSO_4$

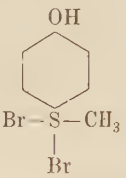
Berechnet für $C_8H_{10}OS$

Molgew. 154,10	Gefunden:
S = 20,76	20,54

Einwirkung von Brom auf das 1-Phenol-4-methylsulfid.

Auf das 1-Phenol-methylsulfid wurde nun Brom einwirken lassen. Dabei zeigte sich, daß zuerst Additionsprodukte entstehen, die isoliert werden können. Diese Verbindungen gehen jedoch schneller oder langsamer in Körper über, bei denen das Brom als im Kern substituiert auftritt.

1-Phenol-4-methylsulfiddibromid.



0,7 gr reines Methylsulfid und 0,8 gr Brom wurden in 7 bez. 8 ccm wasserfreien Chloroform gelöst und durch Einstellen in eine Kochsalzeismischung gut abgekühlt. Setzt man die Bromlösung langsam unter Umschütteln und Kühlen zu der Lösung des Methylsulfids, so entsteht beim jedesmaligen Zugeben eine gelbe milchige Trübung, die jedoch bald wieder verschwindet. Im Anfang der Reaktion ist die Lösung nur schwach gefärbt, gegen Ende wird sie jedoch tiefdunkelrotbraun und undurchsichtig. Bei richtigem Arbeiten tritt fast gar keine Bromwasserstoffentwicklung ein und am Boden setzt sich ein dunkelbraunes, leicht bewegliches Oel ab, das bei längerem Stehen tief orangerot gefärbte Kristalle bildet. Reibt man es dagegen mit einem Glasstab an, so erstarrt es hellgelb. Mit einem Spatel von den Wänden abgekratzt, läßt sich das Dibromadditionsprodukt am Boden sammeln. Es wird schnell auf eine Nutsche gebracht, mit wenig eiskaltem Chloroform und einigen Kubikzentimeter wasserfreien Aethers nachgewaschen. Bei schnellem Arbeiten und jeglicher Vermeidung von Feuchtigkeit erhält man eine schöne hellgelb gefärbte, körnige Kristallmasse, die, sofort in einen Vacuumexsiccator gebracht, sich bis zu 2 Stunden hält. Kommt das erhaltene Produkt jedoch an die Luft, oder steht es länger im Vacuum, so zerfließt es allmählich zu einer braunen sirupösen Masse, die starke Bromwasserstoffnebel abgibt.

Zur Analyse wurde von dem frisch hergestellten Präparat ein Teil im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und bei Anwesenheit einiger Stangen Kaliumhydroxyd eine halbe Stunde getrocknet.

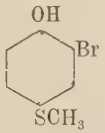
Der Gehalt der Verbindung an labil gebundenem Brom wurde durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Und zwar wurde die abgewogene Substanz in eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodkalium gegeben und das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von etwas Chloroform als Indikator mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung filtriert.

0,2606 gr Subst. gebrauchten 16,89 ccm $^1/_{10}$ normal Thiosulfatlösung

Berechnet für $C_7H_8OBr_2S$	
Molgew. 300,00	Gefunden:
Br = 53,31	51,82

Der zu niedrig ausgefallene Wert der Analyse erklärt sich durch die leichte Zersetzlichkeit des Perbromids, das Bromwasserstoff abspaltet. Auch Spuren anhaftenden Lösungsmittels könnten zu dem Fehler beitragen.

1-Phenol-2-brom-4-methylsulfid.



Zur Verwandlung des Dibromadditionsprodukt in das im Kern substituierte wurden 2 gr frisch hergestelltes 1-Phenol-methylsulfiddibromid in einem Erlenmeyerkölbchen mit 10 ccm Eisessig übergossen, dann mittels Glasstabs ein Tropfen Brom zugegeben und durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr vor äußerer Feuchtigkeit geschützt. Bald tritt sichtbare Bromwasserstoffentwicklung auf und unter gelegentlichem Umschütteln läßt man 2—3 Tage stehen. Hat die Flüssigkeit ihre frühere rotbraune

Farbe verloren und ist fast farblos geworden, so läßt man in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr die Hälfte bis zwei Drittel des Eisessigs verdunsten. Hierbei setzt sch am Boden ein Brei von leicht gelbgefärbten, spießförmigen Kristallen ab, die auf der Nutsche gesammelt werden. Auf Ton gebracht oder im Vacuumexsiccator auf einem Uhrschälchen stehen gelassen, werden sie bald rein weiß und lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Die oben erhaltene Mutterlauge ist nicht weiter auf Methylsulfid zu verarbeiten, da sie beim weiteren Eindampfen eine nicht fest werdende rotbraune Schmiere hinterläßt; daher ist auch die Ausbeute nicht gut zu nennen.

Das 1-Phenol-2-brom-4-methylsulfid bildet feine asbestartig zusammenhängende, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 152—153°.

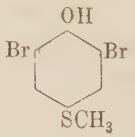
Die Umlagerung wurde zuerst in Eisessig und Chloroform bei erhöhter Temperatur versucht, jedoch gelang sie dann nie. Erst die obige Versuchsordnung bei Einhaltung der gewöhnlichen Temperatur und unter Auschluß jeglicher Feuchtigkeit führte zum Ziel.

Zur Analyse wurde das aus Eisessig umkristallisierte Produkt im evacuierten Röhrenexsiccator 4 Stunden bei 94° getrocknet.

0,2396 gr Substanz gaben 0,2065 gr AgBr und 0,2569 gr $BaSO_4$

Berechnet C_7H_5OBrS	
Molgew. 219,03	Gefunden:
Br = 36,51	36,68
S = 14,61	14,72

1-Phenol-2,6-dibrom-4-methylsulfid.



In einem kleinen Erlenmeyerkölbchen, das mit Steigrohr versehen, löst man 2 gr Methylsulfid in 20 ccm Chloroform. Dazu gibt man anteilsweise unter Schütteln und gelegentlicher Kühlung unter der Wasserleitung 5 gr Brom, gelöst in 25 ccm Chloroform. Dabei beobachtet man jedesmal die Bildung eines hellgelben Niederschlags, der jedoch immer wieder verschwindet. Es tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein, die nach 2 bis 3 Stunden merklich nachläßt. Ist dies der Fall, so kocht man noch einmal kurz auf dem Wasserbad auf, läßt erkalten und läßt dann die fast farblose Lösung unter den Abzug und später im Vacuumexsiccator verdunsten. Es bleibt eine leicht braun gefärbte, weiche Masse zurück, die auf Ton gestrichen, fast weiß wird und aus Petroläther unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wird. Ausbeute 3,2 gr.

Das 1-Phenol-2,6-dibrom-4-methylsulfid kristallisiert in büschelförmig zusammengewachsenen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 47°. Es ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther, in dem es kalt schwer löslich, heiß leicht löslich ist; ebenfalls leicht löslich ist es in Alkali, unlöslich in Wasser.

Die Angaben stimmen überein mit denen von Zincke und Glahn (Ber. 1907 II 3043), welche die Verbindung aus dem 1-Phenol-2,6-dibrom-4-merkaptan durch Behandeln mit Jodmethyl darstellten.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das 1-Phenol-4-methylsulfid.

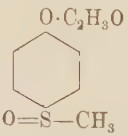
1. Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd und Sulfon mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Herstellung des 1-Phenol-4-methylsulfoxyds und -sulfons wurde zuerst vom 1-Phenol-4-methyl-

sulfid ausgegangen. Jedoch hatten mehrfach angestellte Versuche keine Erfolge gezeitigt, da immer nur Verbindungen ohne oder mit ganz geringem Schwefelgehalt, herrührend von Verunreinigungen, erhalten werden konnten; das in Form von Perhydrol benutzte Wasserstoffsuperoxyd wirkte also bei Gegenwart der Hydroxylgruppe zu stark oxydierend. Andere Oxydationsmittel, wie 3^0_0 Wasserstoffsuperoxydlösung oder Salpetersäure (1,4 und 1,2) erwiesen sich ebenfalls als unbrauchbar, da ersteres zu schwach war, letztere dagegen zu tief eingreifende Aenderungen im Molekül hervorriefen.

Nur wurde der Versuch gemacht, mit Hilfe der Acetylverbindung zum Ziel zu gelangen. Diese ließ sich in der Tat oxydieren und da die Acetylgruppe durch Verseifen leicht entfernt werden konnte, erhielt man ohne große Schwierigkeiten das 1-Phenol-4-methylsulfoxyd und -sulfon.

1-Acetylphenyl-4-methylsulfoxyd.



3 gr der Acetylverbindung des 1-Phenol-4-methylsulfids (umkristallisiert) wurden in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 10 ccm Eisessig übergossen und durch leichtes Erwärmen gelöst. Darauf gibt man unter Kühlung mit Eiswasser in kleinen Anteilen unter anhaltendem Schütteln 2 gr Perhydrol hinzu. Nun läßt man verkorkt zur Vermeidung jeglicher Erwärmung längere Zeit in Eiswasser, dann bei gewöhnlicher Temperatur noch 2 bis 3 Tage stehen. Zeigt eine Probe nun an, daß kein Wasserstoffsuper-

oxyd mehr vorhanden ist, so verdampft man auf schwach angewärmtem Wasserbad den Eisessig. Es bleibt eine leicht braungefärbte Kristallmasse zurück, die ohne Nachwaschen abgesaugt wird. Die Mutterlauge nochmals eingedampft, gibt nur stark verunreinigtes Material. Die Kristalle werden im Vacuumexsiccator oder auf Ton getrocknet. Hier verschwindet die braune Farbe und man erhält ein weißes Produkt, das aus Petroläther oder Benzin in einer Ausbeute von 1,1 gr erhalten wird. Es bildet weiße, perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 97—98°.

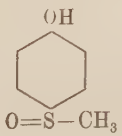
Das 1-Acetylphenyl-4-methylsulfoxyd ist in Methyl- und Aethylakohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht löslich, in Petroläther, Benzin und Benzol kalt schwer, heiß leichter löslich, löslich ist es in Alkalien, die es schon in der Kälte zum 1-Phenol-4-methylsulfoxyd verseifen. Wie alle Sulfoxyde macht auch hier die Acetylverbindung beim Kochen einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Jod frei, was sich durch Hellviolettwerden der Flüssigkeit anzeigt.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1214 gr Substanz gaben 0,1416 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{10}O_3S$	
Molgew. 198,1	Gefunden:
S = 16,15	16,03

1-Phenol-4-methylsulfoxyd.



Die Verseifung der Acetylverbindung geht äußerst leicht. Schon Anreiben des 1-Acetylphenyl-4-methylsulfoxyds auf einem Uhrglas mit Wasser macht dieses in 2 Stunden wasserlöslich. Bei größeren Mengen, z. B. 2 gr, übergießt man diese mit 5 ccm Natronlauge und schüttelt um bis sich alles gelöst hat. Darauf säuert man mit verdünnter Salzsäure an und schüttelt die Lösung mit Chloroform aus. Nachdem man dieses mit Chlorcalcium getrocknet hat, verdampft man es auf dem Wasserbad, wo bei genügender Konzentration ein Brei von langen, spießförmigen Kristallen sich ausscheidet. Abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet, kristallisiert man sie aus Toluol um. Ausbeute gut.

Das 1-Phenol-4-methylsulfoxyd bildet kleine, flache, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 90—91°. Es ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, löslich in Benzin, Benzol und Toluol.

Es schmilzt unzersetzt, seine wässerige Lösung mit Jodkali versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert, gibt Jodausscheidung.

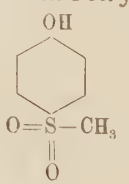
Zur Analyse wurde aus Toluol umkristallisiert und 12 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1197 gr Substanz gaben 0,1776 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_8O_2S$

Molgew. 156,08	Gefunden:
S = 20,50	20,37

1-Phenol-4-methylsulfon.



Bei der Herstellung des 1-Phenol-4-methylsulfons wurde ebenfalls ausgegangen von dem 1-Acetylphenyl-4-methylsulfid. Jedoch wurde hier nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, die Acetylverbindung des Sulfons erhalten, sondern sofort das 1-Phenol-4-methylsulfon. Schon durch das bei der Reaktion vorhandene Wasser, sowie die dabei aufgetretene Wärme wurde die Acetylgruppe abgespalten. Diese leichte Verseifbarkeit und die Unmöglichkeit, trotz in verschiedener Richtung hin angestellter Versuche, eine Acetylverbindung des Sulfons darzustellen, rührt wahrscheinlich von der im Verhältnis zur Hydroxylgruppe zu großen Acidität der Sulfongruppe her, ähnlich wie es bei der Acetylierung der Pikrinsäure und der 1-Phenol-4-sulfosäure der Fall ist.

2 gr der Acetylverbindung des Methylsulfids werden in 5 ccm Eisessig gelöst und dann allmählich 3 gr Perhydrol hinzugegeben. Dabei tritt jedesmal eine milchige Trübung der Flüssigkeit auf, die jedoch beim Umschütteln verschwindet, und eine Wärmeentwicklung, die bei schneller Zugabe des Perhydrols den Eisessig ins Sieden geraten läßt. Nach viertelstündigem Stehen erhitzt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbad. Läßt man nun über Nacht stehen, so ist, wie eine Probe zeigt, das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht und man kann den größten Teil des Eisessigs auf dem Wasserbad verjagen. Es bleibt ein hellbraun gefärbtes, dickflüssiges Oel zurück, von dem eine Probe, mit Wasser angerieben, fest wird. Impft man damit den Rest an, so erstarrt auch er vollständig und man kann durch Aufstreichen auf Ton den anhaftenden Eisessig vollständig entfernen. Ist dies geschehen, so kristallisiert man aus Benzol oder Toluol um, aus ersterem erscheint es in länglichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, aus letzterem

in kleinen, anscheinend rhombischen, silberglänzenden Tafeln. Schmelzpunkt beider Kristallformen 93—94°. Bemerkenswert ist noch, daß sie sich ohne Animpfen oder Kratzen an der Glaswand durchaus nicht abscheiden. Die Ausbeute ist mit 0,8 bis 1 gr keineswegs gut zu nennen.

Das 1-Phenol-4-methylsulfon ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Benzin, Benzol und Toluol, hierin heiß leicht löslich, ebenso wie in kaltem Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, Aether und Chloroform, desgleichen in Alkalien, aus denen es durch Säuren ausgefällt wird.

Zur Analyse wurde aus Toluol umkristallisiert und 4 Stunden bei 50° im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1761 gr Substanz gaben 0,1030 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_8O_3S$	
Molgew. 172,08	Gefunden:
S = 18,60	18,58

Eine Acetylverbindung konnte, wie schon erwähnt, nicht erhalten werden. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen Versuche mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid vorgenommen; jedoch ohne Erfolg. Denn immer wurde, wie der Schmelzpunkt bewies, das unveränderte 1-Phenol-4-methylsulfon zurückerhalten.

2. Oxydation mittels Salpetersäure (1,4 und 1,2). Bildung von Nitroverbindungen.

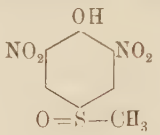
Bei dem Versuch, mit Salpetersäure das Methylsulfid zum Sulfoxyd und Sulfon zu oxydieren, zeigte es sich, daß diese nicht verwandt werden konnte, entstanden doch Verbindungen, die Nitrogruppen im Kern enthielten. Es gelang hierbei sowohl mit Salpetersäure 1,4 als auch mit 1,2 Körper darzustellen,

deren Untersuchung lohnte. So wurde gefunden daß Salpetersäure 1,4 und 1,2 bei der Einwirkung auf das feste 1-Phenol-4-methylsulfid zuerst nitrierend wirken; denn in beiden Fällen wurde in Stellung 2 und 6 eine Nitrogruppe eingeführt. Jedoch in Bezug auf die in Stellung 4 befindliche Methylsulfidgruppe ergab sich ein Unterschied. Hier zeigte es sich, daß die schwächere Salpetersäure 1,2 das Methylsulfid zum Sulfoxyd oxydierte, während die stärkere Salpetersäure 1,4 die Methylsulfidgruppe abspaltete und durch eine dritte Nitrogruppe ersetzte. So entsteht hier Pikrinsäure.

1 gr 1-Phenol-4-methylsulfid wird tropfenweise mit ungefähr 1 ccm Salpetersäure 1,40 übergossen. Es färbt sich sofort rotbraun und löst sich vollständig darin auf. Erhitzt man nun vorsichtig über einer kleinen Flamme, so tritt plötzlich eine neue Reaktion ein: die Flüssigkeit kocht von selbst weiter und entwickelt große Mengen von Stickoxyden. Bald läßt dies jedoch nach und die Salpetersäure färbt sich hellgelb. Ist dies der Fall, so läßt man abkühlen und versetzt mit Wasser. Es scheidet sich sofort ein schwach gelbgefärbter milchiger Niederschlag ab, der sich beim Schütteln zu schmierigen Flocken zusammenballt. Auf Ton gestrichen wird die Pikrinsäure fest und läßt sich aus verdünntem Alkohol oder Benzin umkristallisieren. Sie bildet gelbe flache Schüppchen, die bei 121—122° schmelzen. Ausbeute gut.

Die Identität der Substanz mit Pikrinsäure wurde weiter nachgewiesen durch den bittern Geschmack der Kristalle, Anfärben eines Seidenlappens in mit Essigsäure und Natriumacetat angesäuertem Bad und die qualitative Probe auf Gegenwart von Schwefel, die negativ ausfiel.

1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsufoxyd.



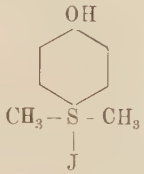
1 gr 1-Phenol-4-methylsulfid wurde mit 1,5 ccm Salpetersäure 1,2 übergossen und durch Schütteln gelöst. Läßt man nun 3 Stunden stehen, oder hält man einen Augenblick in ein heißes Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit schön rot. Sicher ist jetzt der Eintritt der Nitrogruppen in das Molekül erfolgt, denn das 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfid ist rot gefärbt. Jedoch gelang es nicht, durch langsames Verdunsten der Salpetersäure dieses Produkt zu fassen. Die Reaktion geht weiter, am besten unterstützt man sie durch leichtes Kochen, wie man an dem allmählichen Hellerwerden der Lösung sehen kann. Ist sie schließlich reingelb, so kühlt man ab und setzt Wasser hinzu. Es fällt ein gelber schuppiger Niederschlag aus, der auf Ton gestrichen wird. Nun kristallisiert man das in mittelmäßiger Ausbeute entstandene Sulfoxyd aus wenig Wasser um und erhält so gelbe, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 150°.

Das 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfoxyd ist in Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol löslich, desgleichen in Wasser, schwerlöslich in Benzin und unlöslich in Petroläther.

Diese Angaben stimmen überein mit denen von Zincke und Glahn (Ber. 1907 II 3043), die die oben beschriebene Verbindung aus dem 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfid durch Oxydation mit Salpetersäure 1,40 erhielten.

Ueberführung des 1-Phenol-4-methylsulfids durch Anlagerung von Jodmethyl in das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid und Derivate desselben.

1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid.



Zur Herstellung des Sulfoniumjodids wurden 2 gr 1-Phenol-4-methylsulfid in einem kurzen Bombenrohr mit 2 gr Jodmethyl übergossen und eingeschmolzen. Erhitzte man nun 2 bis 3 Stunden im Wasserbad, so hatte sich nach dem Abkühlen die vorher blättrige Masse in einen körnigen Kristallbrei verwandelt. Das entstandene Sulfoniumjodid wurde mit 5 ccm Wasser auf dem Wasserbad in Lösung gebracht und das überschüssige Jod durch Zusatz von etwas schwefliger Säure entfernt. Hierauf dampft man die wässrige Lösung bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens ein und läßt erkalten. Man erhält so das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid in weißen, ziemlich großen und harten, gut ausgebildeten Kristallen, die in Drusen beisammen sitzen und spießförmig gestaltet sind. Man kann nochmals aus Eisessig umkristallisieren und erhält so ähnlich gestaltete Kristalle vom Schmelzpunkt 123—124°. Die Ausbeute beträgt beträgt 60 bis 70% der Theorie.

Das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, löslich in Wasser und schwer löslich in Eisessig. Es schmilzt unter Zersetzung und zwar spaltet es sich in 1-Phenol-4-methylsulfid und Jodmethyl. Dies wurde festgestellt, indem eine größere Menge längere Zeit auf 125°

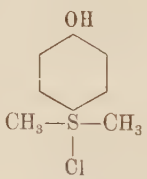
gehalten wurde, der Rückstand in Benzin gelöst und auskristallisieren lassen, gab den Schmelzpunkt des 1-Phenol-4-methylsulfids mit 84°. Im Vacuum erhitzt, zersetzt sich die Verbindung schon eher, z. B. schon bei 60 bis 70°, in die gleichen Zerfallprodukte. Im übrigen ist das Sulfoniumjodid ziemlich beständig, denn z. B. 33% Kalilauge führt es nur zum geringen Teil und langsam in das Hydroxyd über.

Zur Analyse wurde das aus Eisessig umkristallisierte Produkt 6 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,2299 gr Substanz gaben 0,1911 gr AgJ und 0,1922 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_5H_{11}OJS$	
Molgew. 281,08	Gefunden:
J = 45,18	44,93
S = 11,38	11,48

1-Phenol-4-dimethylsulfoniumchlorid.



2 gr 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid werden in einem kleinen Erlenmeyer in 20 ccm Wasser gelöst und 1,5 gr frischgefälltes Chlorsilber zugesetzt. Man schüttelt öfters gut durch und erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad. Zeigt eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr, so wird das gebildete Jodsilber abgesaugt, mit wenig heißem Wasser nachgewaschen und diese Lösung stark eingedampft. Läßt man nun erkalten, so scheidet sich das 1-Phenol-dimethylsulfoniumchlorid als blättrige Kristallmasse aus, die abgesaugt, im Vacuumexsiccator getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Es

bildet weiße, kleine, gut ausgebildete Kristalle von anscheinend rhombischen Habitus, die bei 159° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist mit höchstens 40 bis 50% der Theorie nicht gut zu nennen. Das Sulfoniumchlorid ist nämlich in Wasser sehr viel mehr löslich wie das Jodid und außerdem erhält man bei zu weitgehendem Eindampfen der wässrigen Lösung durch Zersetzungsprodukte verunreinigtes Material.

Das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumchlorid ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Eisessig, etwas schwerer löslich, auch heiß, in Alkohol. Beim Schmelzen zersetzt es sich in 1-Phenol-4-methylsulfid und Chlormethyl, ebenfalls tritt dies im Vacuum schon bei niedrigerer Temperatur als unter gewöhnlichem Druck ein. Mit Lösungen von Chromsäure und Platinchlorid versetzt, wird aus seiner wässrigen Lösung ein schwerlösliches gelbrotes Chromat und ein tieforange gefärbtes Platinat in kleinen festen Kriställchen gefällt.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert und 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1286 gr Substanz gaben 0,0970 gr AgCl und 0,1588 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_{11}OClS$

Molgew. 190,56	Gefunden:
Cl = 18,70	18,65
S = 16,88	16,96

Zur Charakterisierung des 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumchlorids wurde das Platindoppelsalz hergestellt. 0,5 gr Sulfoniumchlorid wurden in wenig Wasser gelöst, etwas Salzsäure und Platinchlorid hinzugefügt. Sofort schied sich ein tieforange gefärbter, feiner Niederschlag aus, der abgesaugt, und aus wenig Wasser, dem etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt war, umkristallisiert wird. Es scheiden

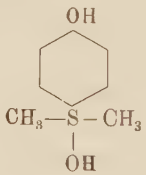
sich kleine, orangegelbgefärbte, ziemlich harte Kristalle ab, deren Schmelzpunkt bei 199° liegt.

Zur Analyse wurde auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde getrocknet.

0,11340 gr Substanz gaben 0,03098 gr Pt

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2S_2PtCl_6$	
Molgew. 717,72	Gefunden:
Pt = 27,14	27,32

1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd.



2 gr 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 2 gr frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd in einem kleinen Erlenmeyer unter öfterem kräftigen Schütteln $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Zeigt eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr, so filtriert man von dem ausgeschiedenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd ab und dampft auf dem Wasserbad die Lösung ein. Kommt es dabei vor, daß sich die Lösung von ganz feinverteilten Silberoxyd trübt, so muß man davon abfiltrieren. Hat man stark eingedampft, so verdunstet man die letzten Reste Wasser im Vacuumexsiccator, wobei das Reaktionsprodukt zu einer weißen, kompakten Kristallmasse erstarrt, die auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute ist nicht besonders gut. Das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd wird durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Aether gereinigt. Man erhält so kleine, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 107°.

Es ist schwer löslich in Petroläther, Benzin, Benzol und Toluol, leicht löslich dagegen schon in kaltem Methyl- und Aethylalkohol. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung eines braunen Oels, die Zerfallprodukte sind wieder 1-Phenol-4-methylsulfid und Methylalkohol. Mit Halogenwasserstoffsäuren zusammengebracht, lagert es diese an, spaltet Wasser ab und bildet das Sulfoniumhalogen zurück, was beim Chlorid mit dem Schmelzpunkt nachgewiesen wurde. In Wasser löst sich das 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd sehr leicht, seine Lösung reagiert ziemlich stark alkalisch und besitzt laugenhaften Geschmack. Eine Zersetzung durch Wasser unter Zurückbildung des 1-Phenol-4-methylsulfids in der Wärme konnte nicht beobachtet werden.

Mit diesem hier beschriebenen 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd ist zum ersten Male die freie Base isoliert worden, und nicht wie bei Untersuchungen ähnlicher Körper deren Anhydrid. Zincke und Glahn (Ber. 1907 II 3043) erhielten nämlich aus dem 1-Phenol-2,6-dibrom-4-dimethylsulfoniumchlorid und Voelcker[1]) aus dem 1-Phenol-2,6-dichlor-4-dimethylsulfoniumchlorid durch Behandeln mit Silberoxyd das 2,6-Dibrom- und 2.6-Dichlor-p-dimethylthioniumchinon.

Untersuchungen über Verbindungen ganz ähnlicher Art haben in letzter Zeit Kehrmann und Sava beschrieben (Ber. 45 2895). Sie behaupten den Methyl-, bez. Aethyläther des hier beschriebenen Sulfoniumhydroxyds, das p-Anisyl- und p-Phenetyldimethylsulfoniumhydroxyd dargestellt zu haben. Leider sind die erwähnten Verbindungen nicht isoliert, sondern nur durch das Mercurichloriddoppelsalz und Chloroplatinat charakterisiert worden.

1) Inauguraldissertation Marburg 1911.

Zur Analyse wurde 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

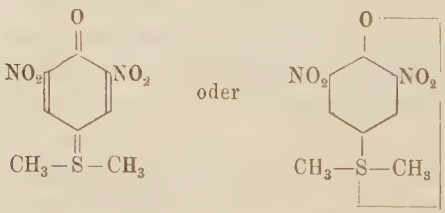
0,1174 gr Substanz gaben 0,1582 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_3H_{12}O_2S$	
Molgew. 172,12	Gefunden:
S = 18,70	18,50

Zur Charakterisierung des 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyds wurde es durch Lösen in Salzsäure und Hinzufügen von Platinchlorid in ein Platindoppelsalz übergeführt, was sich durch den Schmelzpunkt von 199° als mit dem aus dem 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumchlorid hergestellten identisch erwies.

Einwirkung von Salpetersäure auf das 1-Phenol-dimethylsulfoniumhydroxyd.

2,6-Dinitro-p-dimethylthioniumchinon.



3 gr 1-Phenol-4-dimethylsulfoniumjodid werden in einem weiten Reagenzglas mit 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 übergossen. Sofort tritt eine kristallinische Ausscheidung von Jod und kräftige Entwicklung von Stickoxyden ein. Nun kocht man weiter, bis alles Jod gelöst, bez. verschwunden ist, die Stickoxydentwicklung aufhört und die Lösung sich hellgelb färbt. Dann dampft man in einer kleinen Schale auf dem Wasserbad die Flüssigkeit etwas ein,

läßt erkalten und gibt dann Eisstückchen hinzu, wodurch eine fein kristallinische Fällung eintritt. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit wenig Alkohol und Aether nach und läßt im Vacuumexsiccator vollständig trocknen. Die Ausbeute ist nicht sehr gut, nur etwa 50% der Theorie. Der Körper wird umkristallisiert, indem man ihn in heißer konzentrierter Salzsäure löst, filtriert und mit etwas heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, glänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 263° liegt.

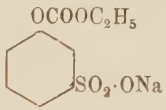
Das 2,6-Dinitro-p-dimethylthioniumchinon, wie wohl der Körper besser genannt wird als nach der Superoxydformel: 2,6-Dinitro-1-oxyphenyl-4-dimethylsulfoniumhydroxydanhydrid, ist leicht löslich in konzentrierten Mineralsäuren und Eisessig, etwas weniger in heißem Wasser und verdünnten Säuren, schwer in Alkohol und Aether und unlöslich in Alkalien. Es besitzt einen bittern Geschmack und bildet ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Zincke und Glahn (Ber. 43 II 3039) aus dem 1-Phenol-2,6-dibrom-4-dimethylsulfoniumjodid durch Behandeln mit Salpetersäure 1,4 hergestellten Körper.

Zum sicheren Identitätsnachweis wurde auch noch die Ueberführung in das rot gefärbte 1-Phenol-2,6-dinitro-4-methylsulfid vorgenommen. Sie geschah, indem man eine kleine Menge 2,6-Dinitro-p-thioniumchinon mit Bromwasserstoffsäure kochte. Das vorher bei der Behandlung von 1-Phenol-4-methylsulfid mit Salpetersäure 1,2 entstandene, aber sofort weiter oxydierte Produkt konnte hier erhalten werden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 104—105°.

2. 1.3-Phenolmerkaptan und Derivate.

1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaures Natrium.



Zu den folgenden Untersuchungen wurde das technische m-Phenolsulfosaure Natrium benutzt, das wegen seiner überaus großen Löslichkeit jedoch nicht weiter umkristallisiert werden konnte.

Zur Herstellung des 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosauren Natriums wurden 250 gr m-Phenolsulfosaures Natrium in 625 ccm 2n Natronlauge gelöst, in eine Stöpselflasche gefüllt und unter anhaltendem Schütteln anteilsweise mit 150 gr käuflichem chlorkohlensauren Aethyl versetzt. Hat sich die Flüssigkeit abgekühlt, so gießt man in einen Stutzen und läßt über Nacht an einem kühlen Ort, z. B. Eisschrank stehen. Hier scheidet sich am Boden eine dunkelbraungefärbte, blättrige Kristallmasse in einer Durchschnittsausbeute von 40 gr ab, die abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen, beim Trocknen auf dem Wasserbad sich etwas heller färbt und aus 96% Alkohol umkristallisiert wird.

Gewöhnlich hat sich jedoch nichts ausgeschieden und man ist gezwungen, die Lösung des 1-Carbäthoxyphenol 3-sulfosauren Natriums zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen Kochsalz auf dem Wasserbad zur Trockene einzudampfen. Auf diese Weise erhält man 340—360 gr hellbrauner Brocken, die fein pulverisiert und nochmals getrocknet, auf 100 gr ungefähr 80—85 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaures Natrium enthalten. Die Ausbeute ist, wie die Verarbeitung auf das Sulfochlorid und Merkaptan

zeigt, fast quantitativ, jedoch wegen der mit Kochsalz übereinstimmenden Löslichkeit nicht näher zu bestimmen.

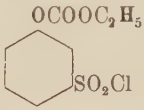
Das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaure Natrium bildet, aus 96%igem Alkohol umkristallisiert, weiße, strahlig von einem Punkt ausgehende Kristalle, die sich asbestartig weich anfühlen. Es ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, kalt löslich in Methyl- und Aethylalkohol, in denen es heiß leicht löslich ist. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether ais feine, asbestartig zusammenhängende Masse gefällt.

Zur Analyse wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert und im evacuierten Röhrenexsicator 3 Stunden bei 95° getrocknet.

I. 0,4672 gr Substanz gaben 0,1242 gr Na_2SO_4
II. 0,1638 „ „ „ 0,1433 „ „

Berechnet für $C_9H_9O_6NaS$	
Molgew. 268.20	Gefunden:
Na = 8.59	8.62
S = 11.95	12.01

1-Carbäthoxypenol-3-sulfochlorid.



Das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfochlord läßt sich aus dem reinen 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosauren Natrium leicht darstellen.

Und zwar wurden 50 gr auf dem Wasserbade getrocknet und fein pulverisiert, mit 50 gr fein zerstoßenem Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben zusammengebracht und tüchtig geschüttelt. Die Masse wird warm, verflüssigt sich und es entweichen große Mengen Salzsäure. Nun erhitzt man das leicht braun gefärbte Reaktionsprodukt noch eine halbe bis eine

Stunde auf dem Wasserbad bis es erstarrt, läßt erkalten und gibt Eis hinzu. Das Sulfochlorid scheidet sich als hellbraun gefärbtes Oel am Boden des Gefäßes ab und wird noch einmal mit Wasser gewaschen und durch Abgießen wieder davon getrennt. Bringt man es jetzt in einen Stutzen und rührt — am besten mechanisch — gut durch, so wird auf Zusatz von Eisstückchen das Sulfochlorid fest. Man sammelt auf der Nutsche, wäscht nochmals mit wenig eiskaltem Wasser nach, trocknet im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und erhält so ein weißes, sich fettig anfühlendes Pulver, das schon durch Fingerdruck sich verflüssigt. Man kristallisiert um aus Petroläther, aus dem es sich zuerst ebenfalls als Oel abscheidet, aber bald zu einer in Drusen vereinigten Kristallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 30 -31°.

Das 1-Carbäthoxypenol-3-sulfochlorid ist leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Eisessig und Chloroform, desgleichen in Methylalkohol und Alkohol, aus denen es durch Wasser in Form eines farblosen Oeles gefällt wird, wenig löslich ist es in Benzin, unlöslich in Petroläther.

Das 1-Carbäthoxyphenof-3-sulfochlorid ist gegen kaltes Wasser und verdünnte Alkalien vollständig beständig, in der Wärme wird dagegen von letzteren das m-phenolsulfosaure Natrium zurückgebildet.

Zur Analyse wurde das aus Petroläther umkristallisierte Produkt 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

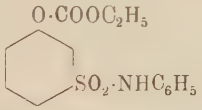
0,2298 gr Substanz gaben 0,1296 gr AgCl und 0,1998 gr BaS_4

Berechnet für $C_9H_9O_5ClS$

Molgew. 264.54	Gefunden:
Cl = 13.40	13.65
S = 12.09	11.94

Benutzt man das mit Kochsalz verunreinigte Natriumsaz, so ist die Herstellung schwieriger und und mit größeren Verlusten verknüpft. Gewöhnlich nimmt man hier 125 gr der fein gepulverten Mischung und 95 gr zerstoßenes Phosphorpentachlorid. Indem man sonst genau wie oben verfährt, hat man hier jedoch auf äußerst gutes Auswaschen zu achten. Man macht dies 5—6 mal in einem Stutzen und jedes Mal 10 Minuten am Rührwerk. Bei dieser Behandlung geht ein geringer Teil an Substanz verloren, da das Sulfochlorid etwas wasserlöslich ist. Dieser Mißstand wird aber aufgewogen durch durch sehr viel bessere Ausbeuten bei der Reduktion zum Merkaptan. Hat man das letzte Waschwasser so gut wie möglich durch Abgießen entfernt, so bleiben ungefähr 80--90 gr eines dunkelbraunen, äußerst zähflüssigen Oeles zurück, das selbst durch Kältemischung nicht fest zu erhalten ist und in diesem Zustand auf das Merkaptan verarbeitet wird.

1-Carbäthoxyphenol-3-sulfanilid.



1 gr Carbäthoxypenol-3-sulfochlorid wird mit etwa einem $^1/_2$ gr frisch destilliertem Anilin in einem weiten Reagenzglas zusammengebracht. Die Agentien reagieren sofort unter Wärmeentwicklung, die Masse wird zähflüssig und nach 10 Minuten Erhitzen auf dem Wasserbad resultiert ein braues Oel. Da es keine Neigung zeigt fest zu werden, löst man es in absolutem Alkohol auf und fällt durch Zusatz von Wasser wieder aus. Gießt man nun das Wasser ab und setzt etwas verdünnte Salzsäure hinzu, so er-

starrt das Anilid ziemlich schnell auf Reiben mit einem Glasstab hin. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vacuumexsiccator. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man es am schönsten in prismatischen Kristallen, durch Wasserzusatz in glänzenden Schüppchen und aus Benzol in weißen Nädelchen; Schmelzpunkt übereinstimmend 89—90°; Ausbeute gut.

Das 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfanilid ist leicht löslich in Aether, Methylalkohol und Alkohol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzin, Benzol und Eisessig, worin es heiß leicht löslich ist, unlöslich in Petroläther.

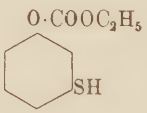
Zur Analyse wurde das aus Eisessig gewonnene Produkt genommen und im evacuierten Röhrenessiccator 6 Stunden bei 50° getrocknet.

0,1480 gr Substanz gaben 0,1064 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_5NS$

Molgew. 321,16	Gefunden:
S = 9,96	9,87

1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan.



Aus dem reinen 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfochlorid stellt man das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan genau so dar wie es in der p-Reihe geschehen ist. Man suspendiert den Zinkstaub in Alkohol und gibt das Sulfochlorid allmählich zu. Man erhält ein leicht braun gefärbtes Oel, was jedoch nicht fest wird. Hat man aber das braune, dickflüßige 1-Carbäthoxybenzol-3-sulfochlorid, so verfährt man folgendermaßen;

In den zur Reduktion dienenden 500 ccm Rundkolben (den gleichen wie bei der p-Verbindung be-

nutzten, mit dem gleichen Aufsatz) bringt man das von einem Ansatz von 100 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosauren Natrium herrührende Sulfochlorid, gewöhnlich zwischen 80 und 90 gr, mit 200 ccm Alkohol hinein und gibt 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und setzt das Rührwerk in Gang. Ohne irgend welche Kühlung fügt man dann schnell 10 gr Zinkstaub (70%) zu dem in der Flüssigkeit herumgewirbelten Sulfochlorid. Merkt man nun am Wärmerwerden des Kolbens, daß die Reaktion eingetreten, so kühlt man mit Wasser und setzt nach und nach 70 gr Zinkstaub zu. Die Masse verdickt sich, die mausgraue Farbe tritt deutlich auf und man kann mit dem Zugeben der konzentrierten Salzsäure beginnen, zuerst läßt man 10—20 ccm aus einem Tropftrichter zulaufen, weitere Säure dann zutropfen. Dabei erhöht man die Temperatur des Wasserbades und damit die des Kolbeninhaltes im Verlaufe von $1^1/_2$ Stunden zum Sieden. Ist nun die Flüssigkeit, nachdem aller Zinkstaub gelöst, noch milchig trübe, so gibt man erneut 5 gr Zinkstaub zu. Wenn nicht, so prüft man eine dem Kolben entnommene Probe auf vollständige Alkalilöslichkeit. Ist diese vorhanden, so ist die Reaktion beendet, andernfalls fügt man nochmals Zinkstaub zu. Nun filtriert man durch ein großes Faltenfilter die noch heiße Flüssigkeit von dem ungelösten Zinkstaub ab und vertreibt im Kochsalzbad soviel Alkohol als möglich. Ist dies geschehen, so gießt man in einen Literstutzen und versetzt mit Wasser. Sofort tritt eine milchige Trübung ein, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit am Boden in kleinen, braunen Oeltröpfchen absetzt. Man gießt davon ab, äthert aus, nimmt das Oel auf, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Aether. Es bleibt ein braunes, nicht eben leicht bewegliches Oel

in einer Durchschnittsausbeute von 80% der Theorie zurück. Soll das 1-Carbäthoxypenol-3-merkaptan direkt auf das 1-Phenol-3-merkaptan verarbeitet werden, so ist ein Trocknen nicht nötig. Zu beachten ist jedoch dann, daß in warmem Zustande das dabei vorhandene Wasser nicht zu erkennen ist, es bildet mit dem Merkaptan eine homogene Flüssigkeit, die sich erst beim Erkalten scheidet.

Das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan hat die gleichen unangenehmen Eigenschaften wie das p-Produkt, es riecht unangenehm und bringt, auf die Haut gebracht, Entzündungen hervor, die sich durch starkes Jucken bemerkbar machen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen läßt es sich reinigen und man erhält nach dem Abtreiben des Aethers, mit dem man es wieder gesammelt hat, ein schwach gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel. Erhitzt man das Merkaptan bei gewöhnlichem Druck, so zersetzt es sich sehr bald, indem es sich dunkel färbt und neben Kohlensäure stechend riechende Dämpfe abgibt, im luftverdünnten Raum erhitzt, ließ es sich ebenfalls nicht unzersetzt destillieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine grüne Färbung, die bei längerem Stehen blau wird. Versetzt man die alkoholische Lösung des Merkaptans mit Schwermetalllösungen, so bilden sich gefärbte unlösliche Verbindungen, so z. B. ruft Silbernitrat einen hellgelben, Bleiacetat einen gelben, Kupfersulfat einen hellgrünen, Mercuronitrat einen schwarzen und Mercurinitrat einen weißen Niederschlag hervor. Bei diesen Farben zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den hier beschriebenen und denen der entsprechenden p-Verbindung.

Das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan ist sehr leicht löslich in Aether, Methyl- und Aethylalkohol,

etwas weniger in Benzin, Benzol, Chloroform und Eisessig, es ist löslich in Alkali, das kalt nicht verseifend wirkt. Auch gegen kalte Sodalösung ist die Carbäthoxygruppe beständig, bei geringer Erwärmung tritt aber teilweise Abspaltung ein.

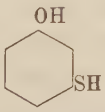
Benzoylverbindung. 3 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan wurden in überschüssiger Sodalösung gelöst und $1^1/_2$ gr Benzoylchlorid hinzugegen. Die Flüßigkeit erwärmt sich und unter kräftigem Schütteln scheidet sich ein leicht gefärbtes Oel ab. Hat es sich abgesetzt, so gießt man davon ab, wäscht mit verdünntem Alkali und dann zweimal mit Wasser nach. Dadurch wird es zähflüßig. Man erhält es fest, indem man in Methylalkohol löst, mit Wasser versetzt und den Methylalkohol verdampfen läßt. Man kristallisiert aus Benzin um und erhält weiße, glanzlose Nadeln vom Schmelzpunkt 61—62°, die in Aether, Benzol, Toluol und Chloroform leicht löslich, in Eisessig Methyl- und Aethylalkohol kalt löslich, heiß ebenfalls leicht löslich sind, schwer löslich außerdem in Benzin.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacnierten Röhrenessiccator getrocknet.

0,1395 gr Substanz gaben 0,1058 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4S$	
Molgew. 302,14	Gefunden:
S = 10,59	10,41

1-Phenol-3-merkaptan (Monothioresorcin).



11 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan werden in 50 ccm (2n) Natronlauge gelöst und eine $^1/_4$ Stunde

im Sieden erhatten. Kühlt man nun etwas unter der Wasserleitung ab und säuert mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion an, so tritt unter Entweichen großer Mengen Kohlensäure eine milchige Treibung der Flüßigkeit ein, die sich beim Erkalten in Form von Oeltropfen am Boden des Gefäßes absetzt. Man gießt die darüber befindliche, noch ziemliche Mengen Merkaptan enthaltende wässrige Lösung ab, äthert diese aus und nimmt das schon abgeschiedene Merkaptan auf. Trocknet man jetzt den Aether mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampf ihn, so bleibt im Destillationskolben ein braunes, schwer bewegliches Oel zurück, das neben unangenehmen Geruch dieselben ätzenden und zerstörenden Eigenschaften der Haut gegenüber zeigt wie das 1-Phenol-4-merkaptan. Die Ausbeute beträgt ungefähr 6 gr. Im luftverdünnten Raum erhitzt, geht es bei 35 mm Druck und 168° (17 mm, 160°) als farbloses Oel über, das stark lichtbrechende Eigenschaften zeigt. Bringt man es in eine Kältemischung oder impft es mit einem bei früheren Versuchen erhaltenen Kristall an, so erstarrt es langsam zu strahlig von einem Punkte ausgehenden büschelförmig die ganze Masse erfüllennen Aggregaten, die bei 16—17° schmelzen. Will man das Merkaptan auf das Disulfid verarbeiten, so ist ein Trocknen des Aethes nicht nötig.

Das 1-Phenol-3-merkaptan gibt beim Erhitzen stark stechend riechende Dämpfe ab, es destilliert wohl bei gewöhnlichem Druck, jedoch nicht unzersetzt, sondern als leicht braun gefärbtes Oel. Zurück bleibt ein überaus reichlicher Rückstand, der sich zuerst dunkelbraun, dann schwarz färbt.

Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzin, Benzol und Toluol, in kaltem Wasser nur sehr wenig, ist es in

heißem leicht löslich. Das Merkaptan ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und kann auch so einer Reinigung unterworfen werden. In Alkali ist es gleichfalls löslich und wird von Säuren in Form einer milchigen Tübung ausgefällt.

Durch seinen niedrigen Schmelzpunkt wird es schon durch geringe Reibung oder Handwärme verflüssigt, bleibt jedoch in einem Raum, dessen Temperatur viel über seinem Schmelzpunkt lag, ruhig sich selbst überlassen, fest. Es ist von durchdringend unangenehmem Geruch, der sich leicht in Kopfhaar und Kleider festsetzt, auch ist es von ätzendem Geschmack.

Mit Ferrichloridlösung erhält man eine Ausscheidung eines braunen Oeles, desgleichen beim Durchsaugen von Luft durch sein ammoniakalische Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine hellgelbe Färbung, die bald dunkelgrün wird, um schließlich blau zu bleiben. Versetzt man die alkoholische Lösung des 1-Phenol-3-merkaptans mit Lösungen von Bleisalzen, so erhält man einen gelben Niederschlag, mit Silbersalzen einen orangegefärbten, mit Kupfersalzen eine schutzig-gelbe, mit Mercurosalzen eine tiefschwarze und mit Mercurisalzen eine weiße Fällung. Feucht an der Luft gelassen, färbt es sich bald braun unter Bildung von merkaptanhaltigem Disulfid, trocken jedoch ist es vollständig beständig.

Zur Analyse wurde das destillierte, erstarrte Merkaptan durch Eintauchen in ein Wasserbad verflüssigt, im Vacuumexsiccator $^1/_2$ Stunde erkalten lassen, mittels Pipette in ein Wägegläschen gebracht und wie gewöhnlich behandelt.

0,1357 gr Substanz gaben 0,2575 gr $BaSO_4$

Berechnet für C_6H_6OS	
Molgew. 126.06	Gefunden:
S = 25.38	25.46

Da die Diacetylverbindung nicht fest wurde, mußte zur Charakterisierung die Dibenzoylverbindung hergestellt werden.

1 gr reines 1-Phenol-3-merkaptan wurde in einem kleinen Erlenmeyer in 15 ccm (2n) Natronlauge gelöst und 2,5 gr Benzoylchlorid hinzugegeben. Es trat sofort Erwärmung und milchige Trübung der Flüssigkeit ein. Nach öfterem Schütteln setzt sich am Boden ein dunkelbraunes Oel ab. Hat man die Lösung auf ihre Alkalität geprüft und ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden, so gießt man die darüber befindliche Flüssigkeit ab, wäscht mit verdünnter Natronlauge und dann zweimal mit Wasser nach, wobei das Oel in kleinen Klumpen erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man kleine weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 78°, die in Aether und Eisessig leicht löslich, in Benzin, Benzol und Toluol löslich, in kaltem Methyl- und Aethylalkohol schwer, in heißem leicht löslich sind.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert und 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1855 gr Substanz gaben 0,1277 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2S$	
Molgew. 334.14	Gefunden:
S = 9.58	9.45

1-Phenol-3-disulfid.

Die Umwandlung des 1-Phenol-3-merkaptans zum Disulfid stieß zuerst auf einige Schwierigkeiten, da es nicht fest erhalten werden konnte. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel:

1,2 gr reines Merkaptan werden in 25 ccm Natronlauge unter Zusatz von 10 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 5 gr Kaliumferricyanid in 20 ccm Wasser. Sofort tritt eine braune Färbung der Flüssigkeit ein, oder es setzen sich Oeltropfen ab, die durch Wasserzusatz und Schütteln entfernt werden. Nun läßt man zwei Stunden stehen, säuert dann an und äthert aus. Trocknet man den Aether mit Natriumsulfat und verdampft ihn, so bleibt in schlechter Ausbeute (höchstens 0,7 gr) ein dunkelbraunes Oel zurück, das bei längerem Stehen im Vaccuumexsiccator zähflüssig wird. Reibt man diese Masse nun mit Benzin an, so wird sie fest. Denselben Erfolg erzielt man auch durch Lösen in Benzol, Filtrieren, Versetzen mit Benzin, und Verdunsten des Lösungsmittels. Man kristallisiert aus Benzin um, auch aus Wasser erhält man, nach Animpfen der ausgefallenen Oeltropfen, kleine, weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 94—95°.

Das 1-Phenol-3-disulfid ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther, löslich in Benzin, heiß in diesen beiden Lösungsmitteln leicht löslich, löslich außerdem in heißem Wasser.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und im evacuierten Röhrenexsiccator 3 Stunden bei 50° getrocknet.

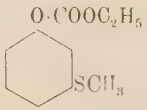
Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2S_2$	
Molgew. 250,1	Gefunden:
S = 25,58	25,64

1-Phenol-3-methylsulfid und Derivate desselben.

Zur Darstellung des 1-Phenol-3-methylsulfids wurde nicht wie in der p-Reihe der Umweg

über das Phenolmerkaptan gemacht, sondern das 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan methyliert und dieses verseift. Auch konnte so gleich das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid zur Oxydation zwecks Herstellung des Sulfoxyds und Sulfons benutzt werden.

1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid.



10 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-merkaptan werden in einem Rundkolben in 10 ccm Alkohol gelöst und 30 ccm Sodalösung hinzugegeben. Es bildete sich eine leicht getrübte Lösung, die unter kräftigem Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung anteilsweise mit 6 gr Dimethylsulfat versetzt wurde. Dabei tritt jedesmal eine milchige Trübung auf, die zuerst immer wieder verschwindet, später jedoch bleibt und sich am Boden in dunkelbraunen Oelflocken absetzt. Nun läßt man 2—3 Stunden stehen. Hat man geprüft, ob die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, so äthert man aus. Dabei bemerkt man, daß nicht alles Oel vom Aether aufgenommen wird, sondern daß am Boden des Scheidetrichters graue Oelflocken zurückbleiben, die durch geschicktes Abhebern gesammelt werden können. Trocknet man nun und verdampft darauf den Aether, so bleibt ein schwer bewegliches rotbraun gefärbtes Oel zurück, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Ausbeute beträgt 9-10 gr. Soll das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid gleich auf das 1-Phenol-3-methylsulfid verarbeitet werden, so ist ein Trocknen des Aethers nicht notwendig. Durch Zugabe von überschüssiger Natronlauge und Kochen

die Carbäthoxygruppe gleich in der ersten Lösung abzuspalten, ist nicht anzuraten, da die großen, alkalischen Flüssigkeitsmengen sich nur schwer ohne Gefahr im Sieden erhalten lassen.

Das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid ist wieder von unangenehmem Geruch, auf die Haut gebracht, ruft es Entzündungen und Jucken hervor und besitzt einen ätzenden Geschmack. Es ist leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Benzin, in heißem jedoch leicht löslich. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, beim Erhitzen, auch im luftverdünnten Raum tritt Zersetzung ein.

So wurden 10 gr Rohprodukt gut getrocknet, bei 17 mm Druck erhitzt. Schon bei 50°, fortdauernd bis 140°, trat ein Aufschäumen ein, was auf Kohlensäureabspaltung schließen ließ. Bei 156 –168° gingen 7 gr eines einheitlich aussehenden. farblosen Oels über. Diese wurden eine Stunde mit 50 ccm Wasser und 35 ccm Natronlauge im gelinden Sieden erhalten. Dabei ging nicht alles in Lösung, sondern am Boden des Kolbens setzte sich ein Oel ab, das nach dem Erkalten mit Aether aufgenommen wurde. Nachdem mit Natriumsulfat getrocknet worden war, verdampfte man den Aether, und destillierte dieses Oel nochmals (18 mm Druck und 173 –175°). Da es nicht erstarrte, wurde es in flüssigem Zustand analysiert.

0,1615 gr Substanz gaben 0,1906 gr $BaSO_4$
0,1317 „ „ „ 0,1204 „ „

Entsprechend 16.20 und 12.56 % S, während sich für den vermuteten Aether $C_6H_4(OC_2H_5)(SCH_3)$ 20.25 % S berechnen.

Die alkalische Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei eine milchige Trübung

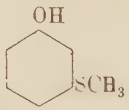
der Flüssigkeit auftrat, die mit Aether aufgenommen wurde. Trocknet man diesen, verdampft ihn, und destilliert das zurückgebliebene Oel, so geht es unter 9 mm Druck bei 140—142° farblos über, und erstarrt beim Abkühlen mit einer Kältemischung.

0,1787 gr Oel gaben 0,2975 gr $BaSO_4$

entsprechend 22.86% S, während sich für das vermutete 1-Phenol-3-methylsulfid 22.84% S berechnen. So konnte eines der entstandenen Zersetzungsprodukte eindeutig bestimmt werden.

Die bei der Methylierung (weiter oben beschr.) erhaltenen und vom Aether nicht gelösten grauen Oelflocken waren das Natriumsalz des 1-Phenol-3-methylsulfids. Sie sind entstanden durch die teilweise Abspaltung der Carbäthoxygruppe mittels Soda in der Wärme. Gibt man zu ihrer Suspension verdünnte Salzsäure, so tritt eine milchige Trübung auf, die mit Aether aufgenommen, und in bekannter Weise behandelt, einhalb bis ein gr 1-Phenol-3-methylsulfid liefert.

1-Phenol-3-methylsulfid.



10 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid werden in 75 ccm Alkohol gelöst und dazu 75 ccm (2n) Natronlauge gegeben. Es bildet sich eine nicht ganz klare Lösung, die 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt werden muß. (Vorsicht.) Befürchtet man wegen des Stoßens der Lösung Unfälle, so kann man auch die doppelte Zeit auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmen, wobei man jedoch zweckmäßig konzentriertere Lauge benutzt. Gibt eine Probe auf Wasserzusatz keine Fällung mehr, so ist die Abspaltung der

Carbäthoxygruppe beendigt und man säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Es tritt starke Kohlensäureentwicklung und eine milchige Trübung auf, die sich beim Erkalten in braunen Oeltropfen absetzt. Nun äthert man aus, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Aether. Man erhält 5 gr eines schwerbeweglichen Oels, das sich durch Destillation im luftverdünnten Raum reinigen läßt. Es geht unter 14 mm Druck bei 148—151° (9 mm, 140—142°) als farbloses stark lichtbrechendes Oel über das in der Vorlage auf —20° abgekühlt, zu strahligen, von einem Punkte ausgehenden Aggregaten erstarrt. Der Schmelzpunkt dieser Masse liegt bei 15°. Die Ausbeute beträgt 4,5 gr.

Das 1-Phenol-3-methylsulfid ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig und Methylalkohol, weniger in Benzin und Petroläther, ganz wenig in Wasser, außerdem leicht in Natronlauge, aus der es Säuren wieder abscheiden. Es riecht weniger unangenehm, ruft aber ebenfalls Hautentzündungen und Jucken hervor und schmeckt ätzend bitter. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 224° indem es geringe Zersetzung erleidet. Wird die alkoholische Lösung mit Lösungen von Schwermetallen versetzt, so erhält man ein unlösliches, weißes Mercuri-, ein dunkelgrünes Mercuro-, ein leuchtend grünes Blei-, ein schwach gelbliches Silber- und ein blaugrünes Kupfersalz. Mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, gibt es eine gelbe Färbung, die bald in hellgrün umschlägt, um dann blaustichiggrün zu bleiben. Eigentümlich war, daß bei einem Versuch erhaltenes 1-Phenol-3-methylsulfid trotz richtigen Schmelz- und Siedepunkts und trotz Abkühlens auf bis 20° und Animpfens nicht fest wurde.

Zur Analyse wurde das erhaltene Methylsulfid durch Eintauchen in ein Wasserbad verflüssigt, im Vacuumexsiccator eine halbe Stunde erkalten lassen, in ein Wägeröhrchen pipetiert und wie gewöhnlich behandelt.

0,2029 gr Oel gaben 0,3355 gr $BaSO_4$.

Berechnet für C_7H_8OS

Molgew. 140,08	Gefunden:
S = 22,84	22,72

Benzoylverbindung. 1 gr 1-Phenol-3-methylsulfid wurde in 20 ccm Natronlauge gelöst und dazu 1 gr Benzoylchlorid gegeben. Sofort trat Reaktion ein und unter Schütteln bildete sich eine milchige Trübung, die sich bald als schmutzig-graues Oel am Boden absetzt. Gießt man die darüber befindliche Flüssigkeit weg, ersetzt sie durch verdünnte Natronlauge, schüttelt gut durch und läßt längere Zeit stehen, so wird das Oel fest. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser nach und kristallisiert aus Methylalkohol durch Wasserzusatz um. Die Benzoylverbindung bildet silberglänzende, weiße Schüppchen, die man längere Zeit im Vacuumexsiccator trocknet und dann nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält so farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 56 –57°. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzin, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig und Aether, löslich in Methylalkohol und Alkohol, aus denen Wasser die Benzoylverbindung in Blättchen wieder ausfällt.

Zur Analyse wurde das aus Petroläther gewonnene Produkt 3 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

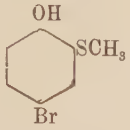
0,1474 gr Substanz gaben 0,1397 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2S$

Molgew. 244,12	Gefunden:
S = 13,11	13,01

Einwirkung von Brom auf das 1-Phenol-3-methylsulfid.

1-Phenol-4-brom-3-methylsulfid.



Zum Unterschied von der p-Reihe, wo bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf ein Molekül Methylsulfid zuerst Additionsprodukte und dann Kernsubstituierte Verbindungen entstanden, trat hier in der m-Reihe unter den gleichen Bedingungen sofort das Brom in den Kern.

Wurden nämlich 1,4 gr 1-Phenol-3-methylsulfid, gelöst in 7 ccm wasserfreien Chloroforms, und 1,6 gr Brom, gelöst in 8 ccm wasserfreien Chloroforms, in Eis abgekühlt und unter Kühlung zusammengebracht, so trat keine Dunkelfärbung ein, die auf ein Additionsprodukt schließen ließ. Die schwach gelblich gefärbte Flüßigkeit läßt man nun 2 Stunden stehen, nach welcher Zeit die Bromwasserstoffentwicklung fast ganz aufhört. Man erhitzt noch einmal kurze Zeit auf dem Wasserbad und läßt dann das Chloroform unter dem Abzug verdunsten. Es bleibt ein braunes, schmieriges Oel zurück, das keine Neigung zeigt, fest zu werden. Da dies etwaiger Anwesenheit von Wasser zugeschrieben wurde, so löste man das Reaktionsprodukt in Aether, trocknete diesen mit Natriumsulfat und verdunstete ihn auf dem Wasserbad, die letzten Reste im Vacuumexsiccator. Auf diese Weise erhielt man ungefähr 1,8 gr eines braunen Oels, das durch seine Benzoylverbindung charakterisiert wurde.

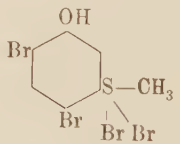
Man löste das Oel in 10—15 ccm (2n) Natronlauge und gab wenig mehr wie 1 gr Benzoylchlorid

hinzu. Sofort trat Erwärmung ein und unter anhaltendem Schütteln setzte sich am Boden ein dunkelbraunes Oel ab, das nach eintägigem Stehen fest wurde. Man gießt davon ab, zerdrückt die gebildeten Knollen, wäscht mit verdünnter Natronlauge und dann nochmals mit Wasser nach. Ausbeute 1,5 gr. Schmilzt man nun längere Zeit auf dem Wasserbad, und läßt dann wieder erstarren, so kann man aus Petroläther umkristallisieren. Man erhält die Benzoylverbindung in rein weißen, kleinen Kriställchen vom Schmelzpunkt 112—113°; sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig, löslich in Benzin und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther.

Zur Analyse wurde 5 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1656 gr Substanz gaben 0,1543 gr $BaSO_4$
Berechnet für C_7H_7OBrS
Molgew. 219,03 Gefunden:
S = 14,61 14,74

1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfiddibromid.



Läßt man einen größeren Ueberschuß von Brom auf das 1-Phenol-3-methylsulfid einwirken, so gelangt man wie in der p-Reihe, auch zu einem Perbromid, allerdings tritt zuerst Substitution im Kern und dann erst Addition von Brom an die Sulfmethylgruppe ein.

In einem größeren Reagenzglas werden 2 gr 1-Phenol-3-methylsulfid in 10 ccm wasserfreien Chloro-

forms gelöst und dazu anteilsweise ungefähr 8–9 gr Brom gegeben. Unter Bromwasserstoffentwicklung blieb die Lösung zuerst lange Zeit farblos, was auf ein Eintreten des Broms in den Kern schließen ließ. Plötzlich jedoch schlägt die Farbe in tief rotbraun um; es findet Addition des Broms statt. Nun verschließt man das Gefäß mit einem Chlorcalciumrohr und läßt noch 2—3 Stunden stehen. Dabei kann man eine anfangs starke, später schwächer werdende Bromwasserstoffentwicklung bemerken und bald setzt sich das Perbromid in sehr gut ausgebildeten, rotbraunen Täfelchen an den Wänden des Reagenzglases ab. Man sammelt auf der Nutsche, wäscht mit einigen Cubikcentimetern wasserfreien, eiskalten Chloroforms nach und trocknet im Vacuumexsiccator. Hier halten sich die Kristalle bis zu 3 Stunden, über Nacht jedoch stehen gelassen, zersetzen sie sich unter Gelbfärbung, die besonders am Rande und an der Oberfläche auftritt. Die Ausbeute beträgt 3,5–4 gr.

Eine Analyse konnte von diesem Produkt nicht gemacht werden, da es sich teilweise zersetzt hatte. Verarbeitete man jedoch durch Anreiben mit Bisulfitlösung das 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfiddibromid auf das 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid, so ließ sich dieses durch Zusatz von Brom zu seiner Chloroformlösung wieder in das Perbromid überfüren.

Zur Analyse wurde die so dargestellte Substanz eine halbe Stunde im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von einigen Stückchen Kaliumhydroxyd getrocknet.

Der Gehalt der Verbindung an labil gebundenem Brom wurde durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Die abgewogene Menge Substanz wurde in eine konzentrierte, wässrige Lösung von Jodkalium gegeben und das ausgeschiedene Jod

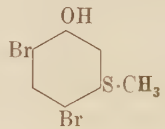
unter Zusatz von etwas Chloroform als Indikator mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung titriert.

0,2741 gr Subst. verbrauchten 9,95 ccm $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung

Berechnet für $C_7H_6OBr_4S$	
Molgew. 457.90	Gefunden:
Br = 34.92	34.11

Der zu niedrig ausgefallene Wert der Analyse erklärt sich leicht durch die Zersetzlichkeit des Perbromids, das Bromwasserstoff abspaltet, wie auch durch etwa anhängendes Lösungsmittel.

1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid.



Um den Körper zu isolieren, der durch Eintritt des Broms in den Kern entstanden war, wurde das schon etwas zersetzte 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfiddibromid in einem Mörser mit etwa 10 ccm Natriumbisulfitlösung übergossen und solange behandelt, bis die Kristalle fast rein weiß waren. Darauf bringt man sie auf die Nutsche und wäscht mit Wasser gut nach. Man trocknet durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und löst in wenig heißem Eisessig. Setzt man nun allmählich Wasser zu, so erscheint das 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid in perlmutterartig glänzenden kleinen weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 83—84°.

Es ist leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, löslich in kaltem Benzol, weniger in Benzin, unlöslich in Petroläther.

Löst man das 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid in wasserfreiem Chloroform, kühlt

in Eis gut ab und setzt dann Brom hinzu, so scheidet sich bei Feuchtigkeitsabschluß nach 2—3 Stunden das Perbromid wieder in den vorher beschriebenen tiefrotbraunen Blättchen ab, die auch zur Analyse benutzt wurden.

Zur Analyse des 1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfids wurde es 3 Stunden bei 50° im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1610 gr Substanz gaben 0,2038 gr AgBr

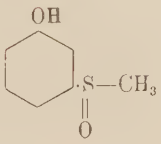
Berechnet für $C_7H_6OBr_2S$	
Molgew. 297,98	Gefunden:
Br = 53,67	53,87

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das 1-Phenol-3-methylsulfid bezw. 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid.

1. Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd und Sulfon mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Herstellung des 1-Phenol-3-methylsulfoxyds- und Sulfons wurde hier in der m-Reihe das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid genommen. Dieses wurde mit Perhydrol in das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfoxyd und Sulfon übergeführt, woraus sich durch Kochen mit Natronlauge und Ansäuern leicht die Carbäthoxygruppe abspalten ließ, um so das 1-Phenol-3-methylsulfoxyd und Sulfon zu liefern.

1-Phenol-3-methylsulfoxyd.



5 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und allmählich unter öfterem Umschütteln unter guter Kühlung von Eiswasser 2,5 gr Perhydrol zugegeben. Nun läßt man leicht verkorkt, noch längere Zeit zur Vermeidung einer Erwärmung in Eiswasser, dann bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Tage stehen. Hat man nun festgestellt, daß alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist, so verdampft man bei nicht zu hoher Wasserbadtemperatur den Eisessig. Die letzten Reste entfernt man im Vacuumexsiccator und erhält so 2,5 gr eines braunen Oels, das keine Neigung zeigt, fest zu werden.

Es ist schwer löslich in kaltem Petroläther und Benzin, löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, sowie Chloroform. Eine Probe in Jodkaliumlösung gelöst, gibt auf Säurezusatz und Kochen Jodausscheidung.

Eine Analyse wurde nicht gemacht, sondern das Oel gleich weiter verarbeitet auf das 1-Phenol-3-methylsulfoxyd.

Die Carbäthoxyverbindung wurde mit überschüssiger Natronlauge in ein Kölbchen gespült und 5 Minuten im Sieden erhalten. Säuerte man nun mit verdünnter Salzsäure an, so bildete sich unter Kohlensäureentwicklung eine milchige Trübung, die mit Chloroform aufgenommen wurde. Trocknet man dies mit Chlorcalcium und verdampft das Chloroform, so bleibt ein braunes Oel zurück, das aber selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht fest wurde. Nahm man das Oel nochmals mit Natronlauge auf, setzte etwas Kohlenpulver hinzu, kochte kurze Zeit und fällte wieder mit Salzsäure als milchige Trübung aus, die mit Chloroform aufgenommen wurde, so zeigte sich, daß nach dem Trocknen und Verdampfen des Chloroforms ein farbloses Oel zurück blieb, das

jedoch auch nicht fest wurde. Die Ausbeute war mit 0,7 gr nicht gut zu nennen.

Die erhaltene Verbindung ist durch ihre Löslichkeit in Natronlauge und die Jodausscheidung, wenn man eine Probe in konzentrierter Jodkaliumlösung löst, mit Schwefelsäure ansäuert und kocht, wohl als das zu erwartende 1-Phenol-3-methylsufoxyd anzusprechen. Sie wurde charakterisiert durch die Benzoylverbindung.

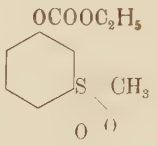
Benzoylverbindung. 0,5 gr 1-Phenol-3-methylsulfoxyd werden gelöst in 5 ccm Natronlauge und dazu ungefähr 0,5 gr Benzoylchlorid gegeben. Es tritt sofort Reaktion ein, wie am Warmwerden der Flüssigkeit zu erkennen ist und auf anhaltendes Schütteln scheidet sich am Boden ein braunes Oel ab. Nun läßt man unter gelegentlichem Umschütteln stehen, bis jede Spur Benzoylchlorid verschwunden ist, gießt dann von dem Oel ab und schüttelt noch einmal mit verdünnter Natronlauge durch. Läßt man nun noch einen Tag stehen, so wird das Oel bald schmierig und schließlich fest. Man wäscht gut mit Wasser nach, entfernt dieses durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und trocknet gut im Vaccuumexsiccator. Man kann dann aus Benzin umkristallisieren und erhält kleine, weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 83–84°, die leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzin und unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse wurde 3 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 25° getrocknet.

0,1124 gr Substanz gaben 0,1274 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3S$	
Molgew. 260,12	Gefunden:
S = 12,30	12,11

1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfon.



5 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfid werden in einem kleinem Erlenmeyer in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Schütteln anteilsweise 5 gr Perhydrol hinzugegeben. Die Lösung, die allmählich heller wird, bleibt 2 Tage stehen und wird dann mit viel Wasser versetzt. Es scheidet sich dadurch eine milchige Trübung ab, die sich nach einigem Stehen in Oeltropfen am Boden absetzt und durch Chloroform der Lösung entzogen wird. Trocknet man nun mit Chlorcalcium und verdampft das Chloroform erst auf dem Wasserbad, dann im Vacuumexsiccator die letzten Spuren, so erhält man in mäßiger Ausbeute ein schwer bewegliches braunes Oel, das nach einigem Stehen im Vacuumexsiccator zu einer schwach braun gefärbten, aus spießförmigen Aggregaten zusammengesetzter Masse erstarrt. Man kristallisiert aus Benzin um und erhält farblose, flache Blättchen, die perlmutterartig glänzen und bei 59° sccmelzen.

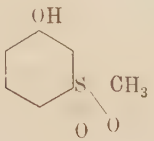
Das 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfon ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, wenig löslich in kaltem Benzin, in heißem leicht löslich, löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther.

Das aus Benzin umkristallisierte Produkt wurde 2 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1355 gr Substanz gaben 0,1432 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5S$	
Molgew. 244,12	Gefunden:
S = 13,11	12,99

1-Phenol-3-methylsulfon.



2 gr 1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfon (Rohprodukt) werden mit 10 ccm (2n) Natronlauge übergossen und 5 Minuten im Sieden erhalten. Säuert man nun mit verdünnter Salzsäure die Lösung an, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung und milchige Trübung der Flüssigkeit ein. Hat sich das Oel am Boden abgesetzt, so nimmt man dieses mit Chloroform auf, trocknet mit Chlorcalcium und verdampft es auf dem Wasserbad. Entfernt man die letzten Reste des Lösungsmittels im Vacuumexsiccator, so erstarrt schnell das leicht braun gefärbte Oel zu einer zusammenhängenden Kristallmasse. Die Ausbeute beträgt 1,2 gr. Man kristallisiert um aus Benzol und erhält gut ausgebildete, in Büscheln vereinigte spießförmige, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°.

Das 1-Phenol-3-methylsulfon ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Methylalkohol und Aether, schwer löslich in Petroläther und Benzin, selbst heißem, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzol.

Zur Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert und 2 Stunden bei 50° im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,1337 gr Substanz gaben 0,1339 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_8O_3S$

Molgew. 172,08	Gefunden:
S = 18,60	18,89

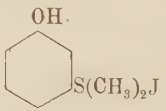
2. Oxydation des Sulfids mit Salpetersäure (1,4) zu Nitroverbindungen.

Beabsichtigt war, die Einwirkung von Salpetersäure auf das 1-Phenol-3-methylsulfid ebenso wie in der p-Reihe zu untersuchen. Leider mußte davon wegen Mangel an Material Abstand genommen werden. Nur einer Verbindung konnte etwas näher getreten werden.

0,5 gr 1-Phenol-3-methylsulfid wurde in 2,5 ccm Eisessig gelöst und dem tropfenweise konzentrierte Salpetersäure (1,4) hinzugegeben. Sofort trat Reaktion ein, die vorher farblose Lösung wurde fast schwarz gefärbt, hellte sich jedoch durch leichtes Kochen zu einem dunklen Grün auf. Beim Abkühlen trat eine Abscheidung von Kristallen ein, die durch Wasserzusatz vollständig gemacht wurde. Man saugte ab, wusch mit Wasser nach und kristallisierte aus 50° Eisessig um. Man erhielt in guter Ausbeute hellgrüne flache Blättchen vom Schmelzpunkt 171°. Eine Schwefelbestimmung ergab 14,33 % S. Eine weitere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Ueberführung des 1-Phenol-3-methylsulfids durch Anlagerung von Jodmethyl in das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid und Derivate desselben.

1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid.



Um das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid zu erhalten, füllt man 2 gr 1-Phenol-3-methylsulfid und 2 gr Jodmethyl in ein kurzes Bombenrohr. Schmilzt man nun zu und erhitzt 2 -3 Stunden im Wasserbad,

so erhält man nach dem Abkühlen ein dickflüssiges, leicht braun gefärbtes Oel, was auf Reiben mit einem Glasstab zu einer leicht hellgelb gefärbten Kristallmasse erstarrt. Impft man das Oel mit einem bei einem früheren Versuch erhaltenen Kristall an, oder fügt man einen Tropfen Methylalkohol hinzu, so hat man den gleichen Erfolg. Nun spült man mit etwas Aether aus dem Rohr heraus, sammelt auf der Nutsche, wäscht nochmals mit einigen Cubikcentimern Aether nach und erhält so eine fast farblose Kristallmasse. Etwas im Vaccuumexsiccator getrocknet, kristallisiert man aus Eisessig um und erhält so kleine, weiße körnige Kristalle, die bei 97—98° unter Zersetzung in 1-Phenol-3-methylsulfid und Jodmethyl schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75% der Theorie.

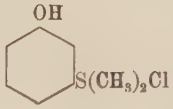
Das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid ist äußerst leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, aus denen es durch Aether ausgefällt wird, leicht löslich in Wasser und löslich in Eisessig. Im luftverdünnten Raum erhitzt, zersetzt es sich in die obenerwähnten Verbindungen schon weit unter seinem Schmelzpunkt.

Zur Analyse wurde das aus Eisessig umkristallisierte Produkt 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evacuierten Röhrenexsiccator getrocknet.

0,2077 gr Substanz gaben 0,2176 gr AgJ und 0,1698 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_{11}OJS$	
Molgew. 281,08	Gefunden:
J = 45,18	44,98
S = 11,38	11,22

1-Phenol-3-dimethylsulfomiumchlorid.

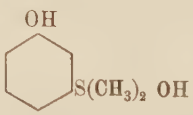


In einem kleinen Erlenmeyer werden 2 gr 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid in 20 ccm Wasser gelöst und 1,5 gr frisch gefälltes Chlorsilber hinzugesetzt. Man schüttelt öfters gut durch und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Wenn eine abfiltrierte Probe der Lösung keine Jodreaktion mehr anzeigt, so wird von dem gebildeten Jodsilber abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Da sich keine Kristalle abscheiden, so muß man, um alles Wasser zu entfernen, längere Zeit im Vaccuumexsiccator stehen lassen. Man erhält so in nicht so guter Ausbeute ein hellrotbraunes Oel, das nicht fest wird.

Zur Charakterisierung wurde das Platindoppelsalz hergestellt. 0,8 gr des öligen 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumchlorids wurden in wenig Wasser gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure und einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Es scheiden sich mattgelbe Kriställchen aus, besonders bei längerem Stehen, die aus Alkohol mit ganz wenig Wasserzusatz umkristallisiert wurden. Die hellgelben, glänzenden Nädelchen schmelzen bei 148—149° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse des Platindoppelsalzes siehe unter 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumhydroxyd.

1-Phenol-3-dimethylsulfoniumhydroxyd.



1 gr 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit 1 gr frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd versetzt.

Unter öfterem kräftigen Schütteln erhitzt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Zeigt eine nun abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr, so filtriert man von dem ausgeschiedenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd ab und dampft auf dem Wasserbad ein. Hierbei wird es immer vorkommen, daß sich die Lösung von ganz fein verteiltem Silberoxyd trübt, das man abfiltrieren muß. Ist die Lösung weit genug eingedampft, so entfernt man die letzten Reste des Wassers durch längeres Stehen im Vacuumexsiccator. Jedoch auch hier waren alle Bemühungen vergeblich, das Sulfoniumhydroxyd fest zu erhalten.

Mit Halogenwasserstoffsäuren zusammengebracht, lagert es diese an, und bildet das Sulfoniumhalogen zurück. In Wasser ist das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumhydroxyd leicht löslich, es reagiert ziemlich stark alkalisch und besitzt laugenhaften Geschmack.

Kehrmann und Sava (Ber. 45 2895) haben in letzter Zeit Untersuchungen über Körper ähnlicher Zusammensetzung vorgenommen. So haben sie nach ihren Angaben den Methyläther der hier beschriebenen Substanz unter Händen gehabt, das m-Anisyldimethylsulfoniumhydroxyd. Leider ist diese Verbindung nicht isoliert worden, sondern nur durch das Mercuri- und Platindoppelsalz charakterisiert.

Auch hier mußte dieser Weg eingeschlagen werden, da das 1-Phenol-3-dimethylsulfoniumhydroxyd nicht fest zu erhalten war.

Platindoppelsalz. 0,5 gr Sulfoniumhydroxyd wurden in wenig Wasser gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich mattgelbe Nädelchen aus, die aus Alkohol, dem wenig verdünnte Salzsäure zugefügt war, umkristallisiert wurden. Man erhielt

kleine, hellgelbe, spießförmige Kristalle, die bei 148—149° unter Zersetzung schmelzen und mit denen aus dem Sulfoniumchlorid erhaltenen idententisch sind.

Zur Analyse wurde das aus Alkohol umkristallisierte Produkt 2 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 76° getrocknet.

0,0760 gr Substanz gaben 0,0281 gr Pt

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2S_2PtCl_2$

Molgew. 717,72 Gefunden:

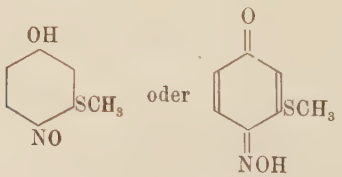
Pt = 27,14 27,05

Einwirkung von Natriumnitrit auf das 1-Phenol-3-methylsulfid.

Herstellung einer Amidoverbindung.

Recht interessante Ergebnisse hatte auch die Behandlung des 1-Phenol-3-methylsulfids mit Natriumnitrit. Man gelangte zu einer im hiesigen Institut von Zincke und Müller[1]) dargestellten Verbindung, dem 3-Sulfmethyl-4-nitro-1-phenol, das sich leicht zum 3-Sulfmethyl-4-amido-1-phenol reduzieren ließ. Der Uebergang von einer Reihe in die andere ging leicht von statten und es wurden die eigenen Beobachtungen mit den Angaben der erwähnten Verfasser als übereinstimmend befunden.

3-Sulfmethyl-4-nitroso-1-phenol.



1 gr 1-Phenol-3-methylsulfid wird in 4 ccm Eisessig gelöst und in Eiswasser gut abgekühlt. Dazu

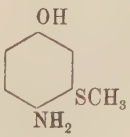
1. Ber. 46, 1777.

gibt man eine ebenfalls abgekühlte konzentrierte wässrige Lösung von $^1/_2$ gr Natriumnitrit. Es tritt sofort Reaktion ein, wie an dem Wärmerwerden und der plötzlich auftretenden schwarzen Färbung der Flüssigkeit zu sehen ist. Nun erwärmt man noch kurze Zeit vorsichtig, wobei sich die Farbe zu einem tiefen Grün aufhellt. Kühlt man nun stark ab und reibt mit einem Glasstab die Wände des benutzten Gefäßes, so scheidet sich das 3-Sulfmethyl-4-nitroso-1-phenol in ziemlich guter Ausbeute als grünlichblaue Kristalle ab, die auf der Nutsche gesammelt werden. Durch Zusatz von Wasser zu der Mutterlauge kann man die letzten Reste der entstandenen Verbindung ausfällen. Das so erhaltene Rohprodukt ist nun noch ziemlich unrein und muß durch zweimaliges Lösen in Natronlauge und vorsichtiges Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Löst man es dann in Alkohol und fällt fraktioniert mit heißem Wasser, so erhält man schließlich schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 186°.

Das 3-Sulfmethyl-4-nitroso-1-phenol ist unlöslich in Petroläther, Benzin und Wasser, schwer löslich in Benzol und Toluol, etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Eisessig, kaltem Alkohol und Aether.

Für das 3-Sulfmefhyl-4-nitroso-1-phenol kommen 2 Formeln in Betracht. Die jetzt gebräuchlichere Ansicht ist wohl die, es als Chinoxim (II.) aufzufassen, jedoch soll die andere, daß es im Nitrosophenol (I.) sein könne, nicht unerwähnt bleiben.

3-Sulfmethyl-4-amido-1-phenol.

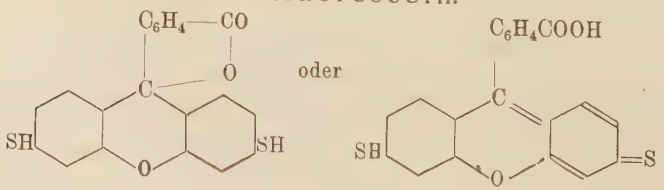


0,5 gr der Nitroosverbindung wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und 1—2 ccm 10%iger Ammoniak zugegeben. Man kochte auf, filtrierte und leitete einen ziemlich starken Strom von Schwefelwasserstoff in die noch heiße Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich deutlich heller, zuletzt gelbbraun. Ist dieser Punkt eingetreten, so hört man mit Einleiten auf und läßt längere Zeit stehen. Kratzt man nun mit einem Glasstab an, so fällt das Aminophenol in gelben Blättchen, die einen Stich ins Braune haben, aus. Man saugt ab und trocknet im Vacuumexsiccator. Zwischen zwei Uhrgläschen erhitzt, sublimiert das 3-Sulfmethyl-4-amido-1-phenol in Form gelber Nädelchen vom Schmelzpunkt 153—154°. Weitere Untersuchungen wurden nicht angestellt.

Kondensation von 1-Phenol-3-merkaptan und -3-methylsulfid mit Phtalsäureanhydrid.

Weiter wurde versucht, das 1-Phenol-3-merkaptan und -methylsulfid mit Phtalsäureanhydrid zu kondensieren, um so zu schwefelhaltigen Phtaleïnen zu gelangen. Mit Hilfe geschmolzenen Zinkchlorids konnte auch ein Thiofluoresceïn sowohl wie ein Dimethylthiofluoresceïn hergestellt werden. Während sich nun letzteres sehr gut charakterisieren, z. B. durch ein Oxoniumchlorid, und rein darstellen ließ, führten alle Versuche, die ersterwähnte Verbindung zu isolieren, zu keinem Resultat.

Thiofluoresceïn.



2,5 gr reines, geschmolzenes 1-Phenol-3-merkaptan werden in einem nicht zu hohen Bechergläschen zusammengebracht mit 1,5 gr staubfein pulverisiertem Phtalsäureanhydrid. Erhitzt man nun diese Mischung längere Zeit im Paraffinbad auf 170°, so färbt sie sich leicht gelblich und das Phtalsäureanhydrid löst sich bei öfterem Umrühren vollständig auf. Nun pulverisiert man 1 gr frisch geschmolzenes Zinkchlorid und gibt dies anteilsweise unter stetem Umrühren zu. Die Kondensation tritt sofort ein, wie man an dem plötzlichen Farbenumschlag nach tiefviolett sehen kann. Hält man nun noch 1 Stunde unter öfterem Umrühren auf einer Temperatur von 170—180°, so wird die Masse bald dick und zähflüssiger, um schließlich beim Erkalten zu erstarren. Zur Reinigung des Reaktionsprodukts, das einen unangenehmen Geruch besitzt, verfährt man folgendermaßen:

Die ungefähr auf 120° abgekühlte Masse wird mit etwas Alkohol und verdünnter Natronlauge in ein Becherglas gebracht. Bis auf einen kleinen Rückstand löst sie sich mit tiefvioletter Farbe auf. Säuert man nun mit konzentrierter Salzsäure an, so scheiden sich braune Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt werden. Diese Reinigung wird nochmals vorgenommen und darauf in siedendem Eisessig gelöst. Dabei bleibt ein zuerst zähflüssiger, dann kristallin-erstarrender Rückstand, der einen violetten Schimmer hat. Fällt man nun die Eisessiglösung mit Wasser, dem etwas konz. Salzsäure hinzugefügt ist, so erhält man auf dem Filter eine braune Schmiere, die durch Abpressen soviel als möglich vom Wasser befreit wird und, im Vacuumexsiccator getrocknet, ein sich eigentümlich klebrig anfühlendes braunrotes Pulver bildet. Kommt es zu feucht in den Exsiccator, so zersetzt es sich bald zu einem schwarz gefärbten harzigen Produkt.

Das wie käufliches Fluoresceïn aussehende Thiofluoresceïn konnte nicht umkristallisiert werden, da das zum Lösen des anhaftenden Kochsalzes und Zinkchlorids benötigte Wasser kalt, und noch mehr heiß, zersetzend einwirkt. Die große Empfindlichkeit des Produktes zeigte sich auch, als Ammoniak anstelle von Natronlauge genommen wurde. Ein kleiner Teil der Lösung, der längere Zeit stehen geblieben war, zeigte eine auffallende Trübung, wahrscheinlich infolge Bildung von Verbindungen mit Disulfidartigem Charakter.

Das braune Pulver ist in Methylalkohol und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich. Eine kleine Probe in Ammoniak gelöst, 2 ccm Alkohol und viel Wasser hinzugefügt, zeigt eine schöne gelbrote Farbe mit schwacher grünlicher Fluorescenz, Erhitzt man das Thiofluoresceïn, so zersetzt es sich unter Verkohlung ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen.

Als Formeln für das Thiofluoresceïn kämen die zwei obenerwähnten in Betracht, jedoch ist wegen der Färbung der Verbindung der mit dem chinoïd gebundenen Schwefel (II) der Vorzug zu geben.

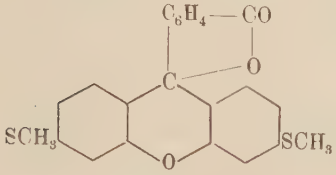
Zur orientierenden Analyse wurde das im Vacuumexsiccator getrocknete braune Pulver noch 2 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 94° getrocknet.

I. 0,1614 gr Substanz gaben 0,1705 gr $BaSO_4$
II. 0,1481 „ „ „ 0,1612 „ „

entsprechend 14,54 und 15,22 % S, während sich für das Thiofluoresceïn (Bruttoformel $C_{20}H_{12}O_3S_2$ Molgew. 364,12) 17,58 % S berechnen.

Die zu niedrigen Analysenwerte könnten durch die Verunreinigungen, wie Kochsalz, Zinkchlorid und Wasser, entstanden sein.

Dimethylthiofluoresceïn.



In einem kleinen Bechergläschen werden 2,8 gr reines geschmolzenes 1-Phenol-3-methylsulfid mit 1,5gr staubfein pulverisiertem Phtalsäureanhydrid zusammengebracht. Setzt man das Gefäß jetzt in ein Paraffinbad und erhöht die Temperatur auf 170°, so löst sich das Phtalsäureanhydrid mit leichter gelber Färbung in dem Methlysulfid. Dazu bringt man jetzt 1 gr frisch geschmolzenes und fein pulverisiertes Zinkchlorid anteilsweise, was sofort eine tiefviolettene Färbung hervorruft. Die Reaktion setzt manchmal so kräftig ein, daß bei zu schneller Zugabe die Masse ins Schäumen gerät, was jedoch durch leichtes Erniedrigen der Temperatur vermieden werden kann. Nun hält man $1^1/_2$—2 Stunden unter gelegentlichem Umrühren bei 170—180°, steigert zum Schluß schnell auf 190° und läßt dann auf ungefähr 120° abkühlen. Gibt man nun nach und nach 25 ccm absoluten Alkohol hinzu, und reibt damit die Masse gut an, so geht alles mit tiefvioletter Farbe in Lösung. Man filtriert heiß durch ein Faltenfilter und läßt erkalten. Dabei scheidet sich ein Brei von schwach rosa gefärbten Kristallen ab, die mit wenig eiskaltem absolutem Alkohol nachgewaschen, im Vacuumexsiccator getrocknet werden. Man kristallisiert aus viel Methylalkohol um und erhält so reinweiße Blättchen vom Schmelzpunkt 179°, die leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Toluol, löslich in Eisessig, Benzin und Alkohol, schwer löslich in Petroläther und kaltem Methylalkohol sind.

Die Ausbeute ist mit 2—2,5 gr nicht als gute zu bezeichnen. Sie wird bedingt durch einzelne Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Thiofluresceïn. Man kann dies nachweisen, wenn man die erkaltete Schmelze zerschlägt, zur Entfernung des Zinnchlorids mit 20 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierte Salzsäure auskocht, und dann nach dem Abfiltrieren gut mit überschüssiger Natronlauge durchschüttelt. Säuert man jetzt an, so fällt ungefähr 0,5 gr Thiofluresceïn in Form der bekannten braunen Flocken aus.

Im Gegensatz zu diesem zeigt das Dimethylthiofluresceïn alle Merkmale einer beständigen Verbindung. Im Exsiccator über Alkali hält es sich unverändert farblos, während es im sauren, oder in der mit Säuredämpfen erfüllten Laboratoriumsluft sich bald rot färbt. Das Produkt ist kalt unlöslich in Natronlauge, beim Kochen jedoch und besonders in alkoholischer Lösung wird der Phtalsäurerest aufgespalten und die Verbindung wasserlöslich. Die Substanz besitzt, besonders unrein, einen unangenehmen Geruch, und zeigt, in alkalischer Lösung intensive Farben und geringe Fluorescenz, z. B. ist die alkoholisch ammoniakalische Lösung schön gelb gefärbt und besizt grüne Fluorescenz.

Zur Analyse wurde das aus Methylalkohol umkristallisierte Produkt 3 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei 95° getrocknet.

I. 0,1322 gr Substanz gaben 0,3760 gr CO_2 und 0,0604 gr H_2O
II. 0,1344 „ „ „ 0,1680 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3S_2$

Molgew. 392,16	Gefunden:
C = 67,32	67,39
H = 4,12	4,49
S = 16,32	16,14

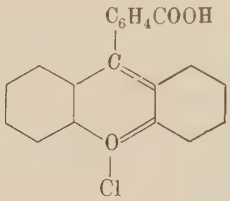
Ein eigentümliches Verhalten zeigte das Dimethylthiofluoresceïn gegen Säuren, mit denen es Additionsprodukte bildet, die ebenfalls gefärbt sind und auch Fluorescenz zeigen.

So wird z. B. eine kleine Menge rein weißes Dimethylthiofluoresceïn in etwas Eisessig gelöst und dazu einige Tropfen Salpetersäure 1,41 gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blutrot und es scheidet sich ein dunkelrotes Oel ab, was durch Reiben mit einem Glasstab fest und hellrot wird. Es bildet rote flache Blättchen mit in auffallendem Licht bronzefarbigen Glanz, der jedoch mit der Zeit oder beim Aufstreichen auf Ton verschwindet, dabei entsteht ein einheitliches rotes Produkt in Blättchenform.

Eine Probe reines Dimethylthiofluoresceïn mit 3 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure und etwas Eisessig zusammengebracht, läßt zuerst nur eine Rotfärbung erkennen. Verdunstet jedoch das Lösungsmittel, so bleiben spießförmige, rote, im auffallenden Licht prachtvoll wie Gold glänzende, Kristallblättchen zurück.

Das Additionsprodukt mit Salzsäure, das Dimethylthiofluoresceïnoxoniumchlorid ist ausführlicher untersucht.

Dimethylthiofluoresceïnoxoniumchlorid.



0,5 gr reines oder nur schwach rot gefärbtes Dimethylthiofluoresceïn werden mit 15 ccm Methyl-

alkohol übergossen und durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung wird dabei farblos, färbt sich aber auf Zusatz von 12 ccm konzentrierter Salzsäure sofort schön weinrot mit einem schwachen Stich ins Violette. Sollte sich etwas ausscheiden, so bringt man es durch Kochen oder Zugabe von Methylalkohol und Salzsäure wieder in Lösung. Nun filtriert man heiß durch ein Faltenfilter und läßt ohne Störung mindestens einen halben Tag stehen. Sollten sich keine Kristalle abscheiden, so bringt man eine Probe auf ein Uhrglas, verdampft das Lösungsmittel und impft mit den so erhaltenen Kristallen an. Man erhält einen Brei von prachtvoll rotgefärbten Kristallen, die im auffallenden Licht einen an Bronze erinnernden, jedoch grünlicheren Glanz besitzen. Die Ausbeute beträgt 0,1 -0,15 gr, ist also ziemlich schlecht. Man sammelt auf einem Filter, wäscht mit wenigen Cubikcentimetern Methylalkohol und konz. Salzsäure (1:1) nach und bringt in den Vacuumexsiccator.

Eine andere Art der Darstellung ist folgende: 0,2 gr des rein weißen Dimethylthiofluoresceïn werden in 5 ccm Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst und wieder erkalten lassen. Leitet man nun trockenes Salzsäueregas in die Lösung ein, so tritt plötzlich der Farbenumschlag nach rot ein, der sich bald vertieft, Merkt man, daß Sättigung stattgefunden hat, so beendet man das Einleiten und auf Reiben der Wände mit einem Glasstab scheiden sich die oben beschriebenen Blättchen in einer Ausbeute von 0,1—0,14 gr aus. Man bringt auf ein Filter, wäscht mit Benzol, das mit Salzsäuregas gesättigt ist, nach und trocknet im Vacuumexsiccator.

Auch durch Lösen in Chloroform und Einleiten von Salzsäuregas erhält man den gleichen Körper,

der jedoch leider zu unbeständig ist. Die Kristalle halten sich selbst im Vacuum nicht lange und zerfallen beim Stehen oder beim Ankratzen mit einem Glasstab zu einem glanzlosen, einheitlich roten Körper. Das Dimethylthiofluoresceïnoxoniumchlorid zersetzt sich, wie die unten angeführten Analysen zeigen, unter Abspaltung von gasförmiger Salzsäure und Rückbildung des Dimethylthiofluoresceïens. Noch leichter tritt Verseifung ein, wenn man die Kristalle, mit Methylalkohol übergossen, kurze Zeit stehen läßt. Die Lösung wird fast farblos.

Versetzt man die methylalkoholische Lösung mit Wasser, oder die Benzollösung mit reinem Benzol, so scheidet sich ein Brei von flachen, roten Kriställchen ab, die sich leicht sammeln lassen. Die Analyse zeigt, daß wohl noch geringe Mengen Salzsäure und damit Oxoniumchlorid vorhanden sind, daß aber der größte Teil verseift ist.

Alle Lösungen des Körpers zeigen bei Gegenwart von Salzsäure prachtvolle Farbenerscheinungen; so besitzt die alkoholische Lösung eine schöne feuerrote Farbe, die auf Zusatz von Wasser einen deutlichen Stich ins Blaue erhält und schwach gelblichgrün fluoresciert, die salzsäurehaltige Eisessiglösung, mit Wasser verdünnt, besitzt eine schöne gelbe Farbe und fluoresciert mit einer an Eosin erinnernden Tönung.

Analyse des Dimethylthiofluoresceïns, erhalten aus Methylalkohol durch Zusatz von konz. Salzsäure.

Das Produkt wurde mit methylalkoholischer Salzsäure (1:1) nachgewaschen, $^1/_4$ Stunde im Vacuumexsiccator bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd und gewöhnlicher Temperatur getrocknet und wie gewöhnlich behandelt.

0,1571 gr Substanz gaben 0,0774 gr AgCl und 0,1433 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3ClS_2$

Molgew. 428,62	Gefunden:
Cl = 8,27	12,18
S = 13,79	12,52

Der Chlorgehalt der Substanz ist durch anhaftende Salzsäure sehr viel zu hoch gefunden, jedoch läßt der aus demselben Grund zu niedrig gefundene Gehalt der Substanz an Schwefel den Schluß ziehen, daß das vermutete Oxoniumchlorid untrüglich vorgelegen hat.

Analyse der durch Fällen mit Wasser aus der methylalkoholischen Lösung erhaltenen roten Kristallmasse.

Getrocknet wurde 24 Stunden im evacuierten Röhrenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1592 gr Substanz gaben 0,0242 gr AgCl und 0,1783 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3ClS_2$

Molgew. 428,62	Gefunden:
Cl = 8,27	3.75
S = 13,79	15,38

Die Analyse zeigt deutlich, daß das Produkt ein Gemenge von Dimethylthiofluoresceïn und -oxoniumchlorid war. Salzsäure ist abgespalten, das zeigt der zu niedrige Chlorwert, und daß Dimethylthiofluoresceïn vorhanden ist, ergibt der zu hohe Schwefelgehalt.

Bestimmung des Gehalts an Salzsäure.

Bei einer ebenfalls aus Methylalkohol und konzentrierter Salzsäure erhaltenen Probe wurde der Gehalt an Salzsäure bestimmt, und war durch Verseifen einer abgewogenen Menge mit Methylalkohol und Zugeben von etwas Ammoniak. Das Dimethylthiofluoresceïn wurde abfiltriert und die Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0,1112 gr Substanz gaben 0,0554 gr AgCl

Berechnet für ein Atom Chlor im Molekül $C_{22}H_{17}O_3ClS_2$	
Molgew. 35,45, bez. 428,62	Gefunden:
Cl = 8.27	12.32

Analyse des auf gleiche Weise hergestellten Produkts nach 5stündig. Stehen im Vacuumexsiccator.

Bestimmt wurde der Gehalt an Salzsäure auf die oben beschriebene Weise.

0,0816 gr Substanz gaben 0,0191 gr AgCl

Berechnet für ein Atom Clor	Gefunden:
Cl = 8.27	5.79

Analyse des Oxoniumchlorids, hergestellt in Benzollösung und Einleiten von Salzsäuregas.

Nachgewaschen wurde mit Benzol, das mit Salzsäuregas gesättigt war und $^1/_4$ Stunde im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,1117 gr Substanz gaben 0,0457 gr AgCl

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3ClS_2$	
Molgew. 428.62	Gefunden:
Cl = 8.27	10.12

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten drei Semester im chemischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seinen mir in reichstem Masse erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Ferner bin ich

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für das rege Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Carl Ebel, evang. Bekenntnisses, Preuße, wurde am 13. April 1890 zu Frankfurt am Main geboren. Von Ostern 1896—1899 besuchte ich die Ostend-Mittelschule, von 1899—1902 die Adlerflycht-Realschule, von 1902 ab die Klinger-Oberrealschule zu Frankfurt am Main, die ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren.

Im Sommer-Semester 1909 ging ich nach Berlin, wo ich jedoch bald den Entschluß faßte, neben Physik und Technologie mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete im 1. chem. Institut der Universität und bestand hier im Juni, bezw. Juli 1910 mein Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie. Im Winter Semester 1911/12 wandte ich mich nach Marburg, wo ich bis Schluß des Winter-Semesters 1912/13 meine Doktorarbeit anfertigte. Seit Anfang des Sommer-Semesters 1913 bin ich in Kiel als Assistent von Herrn Prof. Dr. Franz Feist tätig. Das Examen rigorosum bestand ich am 23. Juli 1913.